



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

DÉBORA MARTINELLO CARLESSO

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO ADITIVO
SUPERPLASTIFICANTE DE BASE POLICARBOXILATO PRÉ-
TRATADO POR SONICAÇÃO NO COMPORTAMENTO
REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**

**Florianópolis
2015**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA CIVIL

Débora Martinello Carlesso

Avaliação do desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato pré-tratado por sonicação no comportamento reológico de pastas de cimento Portland

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Wellington Longuini Repette.

Florianópolis
2015

DÉBORA MARTINELLO CARLESSO

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO ADITIVO
SUPERPLASTIFICANTE DE BASE POLICARBOXILATO PRÉ-
TRATADO POR SONICAÇÃO NO COMPORTAMENTO
REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA CIVIL pelo programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 18 de Agosto de 2015

Prof. Glicério Trichês, Dr.
Coordenador do PPGEC

Comissão Examinadora:

Prof. Wellington Longuini Repette, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Aos meus pais, Dirce e Orlando.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Wellington Repette pela orientação, acompanhamento e confiança durante o trabalho. Pelas conversas, incentivos e acolhimento durante o percurso e pelo exemplo que me motiva a ser seguido.

Ao Prof. Philippe Gleize pela colaboração, conselhos e orientações.

Ao Prof. Ivo Padaratz e à Prof. Janaíde Cavalcante Rocha pelas contribuições na banca de qualificação.

Ao Prof. Adriano Michael Bernardin e ao Prof. Dachamir Hotza pelas contribuições na banca de defesa.

Ao NANOTEC pela disponibilidade da infraestrutura para realizar os ensaios dessa pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina e aos demais professores que contribuíram para a realização desse estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, permitindo a viabilização dessa pesquisa.

Ao CNPq e à FAPESC por disponibilizar os equipamentos para uso.

À empresa Grace Brasil, em nome de Denis Weidmann, pela doação do aditivo dispersante utilizado nesta pesquisa.

Ao Leandro Nandi, da Central de Análises da Engenharia Química, pela paciência com os ensaios e especialmente pelas ajudas, colaborações, correções, ideias e conversas.

Ao Thiago Mendes, Cézar Casagrande, Lucas Onghero por esclarecimentos e ensinamentos.

Ao Leonardo Uribe pela troca.

Aos meus pais, Dirce e Orlando, pelo apoio, compreensão e constante incentivo durante toda a trajetória.

Ao meu companheiro Ighor pela paciência, ajuda e apoio, sem medir esforços nos momentos mais importantes.

Aos meus anjos peludos capazes de fornecer tamanha energia!

RESUMO

Um dos mais eficientes métodos de dispersão de materiais é o uso de um agente dispersante (em geral, um aditivo superplastificante de base policarboxilato) em conjunto com um equipamento que gera ondas ultrassônicas. Essa dispersão ocorre pela formação de bolhas de cavitação, que colapsam e desaglomeram as partículas. Porém, a literatura sugere que tal método danifica os materiais sonicados e compromete o desempenho de trabalhabilidade e fluidez de pastas cimentícias elaboradas com esse aditivo de base policarboxilato (SP). Neste trabalho, investigaram-se os efeitos das ondas ultrassônicas (sonicação) no aditivo SP utilizado na elaboração de pastas cimentícias. Para isso, primeiramente verificou-se, através da termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura, que não há variação de massa nem transição de fase em função da temperatura e fluxo de calor entre 0 e 110° C. Após isso, diversas soluções diluídas e concentradas de aditivo SP foram analisadas por meio de espectrofotometria na região do infravermelho, a fim de definir a sensibilidade da técnica e do equipamento utilizado na detecção de alterações na estrutura polimérica do aditivo sob investigação. Após essa avaliação, o aditivo foi sonicado em diversas amplitudes de sonicação por três tempos de duração distintos, e pastas cimentícias foram elaboradas com cada solução de aditivo sonicado. Através do ensaio de espectroscopia na região do infravermelho, pode-se observar que houve alterações na molécula de policarboxilato, apesar de que seus principais grupos puderam ser distinguidos. Os comportamentos reológicos de pastas no estado fresco foram avaliados por meio de reometria aos 5, 30 e 60 minutos, após o primeiro contato do cimento com a água. Foi possível verificar que certas pastas elaboradas com aditivo pré-tratado por sonicação apresentaram comportamento reológico distinto ao da pasta sem aditivo pré-tratado. Ainda, em certos casos, para uma mesma pasta, o comportamento foi atípico entre seus próprios parâmetros reológicos, dificultando a formulação de hipóteses conclusivas que relacionem a sonicação de aditivo SP e alterações no seu desempenho. Mesmo assim, é possível verificar que a sonicação comprometeu o desempenho reológico das pastas.

Palavras-chave: aditivo de base policarboxilato; pastas de cimento; sonicação; infravermelho; reologia.

ABSTRACT

One of the most efficient methods to disperse material is using a dispersing agent (typically a polycarboxylate based superplasticizer) together with an equipment that produces ultrasonic waves. Such dispersion occurs by creating cavitation bubbles, which collapse and deagglomerate the particles. However, the literature suggests that such method damages sonicated materials and compromises the performance of workability and flow of cement pastes prepared with this polycarboxylate base admixture (SP). This study investigated the effects of ultrasound waves (sonication) in SP admixture used to prepare cement pastes. For this, first it was found by thermogravimetry and differential scanning calorimetry, there is no weight change or phase transition as a function of temperature and heat flux between 0 and 110° C. After that, several dilute and concentrated solutions of SP admixture were analyzed by spectrophotometry in the infrared region in order to set the sensitivity of the technique and equipment used in detecting changes in the polymer structure of the admixture under investigation. After this evaluation, the admixture was sonicated in various amplitudes of sonication for three different duration times, and cement pastes were prepared with each sonicated admixture solution. Through the spectroscopy in the infrared region test, it can be seen that are changes in polycarboxylate molecule, even though its major groups could be distinguished. The rheological behavior of fresh pastes were evaluated by rheometry at 5, 30 and 60 minutes after the first contact of the cement with water. It was observed that certain pastes prepared with pre-treated by sonication admixture showed distinct rheological behavior of without pre-treated admixture pastes. Furthermore, in certain cases, for a same cement paste, the behavior was atypical of its own rheologic parameters, making it difficult to formulate conclusive hypotheses relate to sonication SP admixture and changes in its performance. Even then, it's still possible to verify that sonication has compromised the rheological performance of cementitious pastes.

Keywords: polycarboxylate based admixture; cement pastes; sonication; infrared; rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do calor na hidratação do cimento Portland.....	31
Figura 2 – Curvas que descrevem o comportamento reológico de fluidos: (1) newtoniano; (2) binghamiano; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento	33
Figura 3 – Distância média de separação entre as partículas: (a) partículas em contato sem nenhum fluido ou com fluido suficiente para preencher os vazios; (b) partículas com vazios preenchidos e separadas pelo fluido.	39
Figura 4 – Representação esquemática dos comportamentos tixotrópico e reopéxico em função da taxa de cisalhamento, resultando em uma área de histerese, e em função do tempo sob taxa de cisalhamento constante...	41
Figura 5 – Variação da tensão de cisalhamento em um material tixotrópico submetido a um aumento e diminuição gradual da taxa de cisalhamento.....	41
Figura 6 – Exemplo de ciclo tixotrópico obtido com uma pasta de cimento através do aumento e diminuição da taxa de cisalhamento	42
Figura 7 – (a) placas paralelas de superfície lisa ou ranhurada; (b) placas paralelas com placa superior cônica; (c) cilindros concêntricos; e (d) cilindro concêntrico aletado (vane)	44
Figura 8 – Ilustração esquemática de uma molécula de policarboxilato com estrutura tipo pente	48
Figura 9 – Unidade molecular de policarboxilato éster.....	49
Figura 10 – Espectroscopia de IV para um aditivo de base policarboxilato	50
Figura 11 – Análise termogravimétrica de um aditivo de base policarboxilato.....	51
Figura 12 – Representação do aditivo policarboxilato e o efeito da repulsão estérica na dispersão das partículas.....	51
Figura 13 – Forma de interação entre polímero e partícula (adsorção).	52
Figura 14 – Esquema da concentração de íons próxima a uma partícula	53
Figura 15 – Equipamentos/métodos de dispersão	55
Figura 16 – Ensaio de mini-slump em pastas frescas em função da energia de sonicação	57
Figura 17 – Redução da viscosidade devido à degradação ultrassônica	58
Figura 18 – Fluxograma dos ensaios.....	63
Figura 19 – Granulômetro a laser Microtrac S3500.....	66
Figura 20 – Ultracentrifuga Beckman Coulter Optima L-90K.....	67

Figura 21 – Equipamento de análise termogravimétrica - TA Instruments SDT Q600.....	68
Figura 22 – (a) Equipamento de FTIR com (b) acessório ATR.....	69
Figura 23 – Sonicador Vibra-Cell VCX 750.....	71
Figura 24 – Esquema dos parâmetros escolhidos para a sonicação do aditivo SP.....	73
Figura 25 – (a) Reômetro rotacional Haake Mars III (b) placas paralelas: geometria utilizada na reologia das pastas de cimento	76
Figura 26 – Gráfico da taxa de cisalhamento aplicada nos ensaios em função do tempo.....	77
Figura 27 – Ilustração esquemática da geometria utilizada para o ensaio de reologia - placas paralelas	77
Figura 28 – Evolução da temperatura em função do tempo de sonicação para as diversas amplitudes.....	80
Figura 29 – Granulometria do CP-V ARI RS - número acumulativo de partículas em função do tamanho da partícula.....	81
Figura 30 – Granulometria do CP-V ARI RS - número de partículas em função do tamanho da partícula	81
Figura 31 – TGA e DSC do aditivo SP	82
Figura 32 – Espectro de FTIR de uma amostra de aditivo SP concentrado	84
Figura 33 – Espectro FTIR aditivo SP e comparação com sua forma concentrada	85
Figura 34 – Espectro de FTIR do policarboxilato em várias diluições e da água.....	87
Figura 35 – Espectro de FTIR do policarboxilato em várias diluições ..	89
Figura 36 – Espectros de FTIR de soluções de aditivo SP quando submetidas à sonicação com 20% de amplitude por diversos tempos ..	91
Figura 37 – Espectro de FTIR (ampliado) de soluções de aditivo SP sonicadas com 20% de amplitude por diversos tempos	92
Figura 38 – Espectros de FTIR de soluções de aditivo SP quando submetidas à sonicação com 50% de amplitude por diversos tempos ..	93
Figura 39 – Espectro de FTIR (ampliado) de soluções de aditivo SP sonicadas com 50% de amplitude por diversos tempos	94
Figura 40 – Espectros de FTIR comparativos entre aditivo SP (50% de amplitude, sonicado por 60 minutos) com aditivo SP concentrado	95
Figura 41 – Espectros de FTIR de soluções de aditivo SP quando submetidas à sonicação com 80% de amplitude por diversos tempos ..	96
Figura 42 – Espectro de FTIR (ampliado) de soluções de aditivo SP sonicadas com 80% de amplitude por diversos tempos	97
Figura 43 – Densidade aparente das pastas cimentícias ensaiadas	99

Figura 44 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo sem sonicação (SS) – leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60).....	100
Figura 45 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 20% de amplitude durante 6 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	100
Figura 46 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 20% de amplitude durante 30 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	101
Figura 47 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 20% de amplitude durante 60 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	101
Figura 48 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 50% de amplitude durante 6 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	102
Figura 49 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 50% de amplitude durante 30 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	102
Figura 50 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 50% de amplitude durante 60 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	103
Figura 51 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 80% de amplitude durante 6 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	103
Figura 52 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 80% de amplitude durante 30 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	104
Figura 53 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 80% de amplitude durante 60 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)	104

Figura 54 – Tensão de escoamento (obtida através da Equação 9) em função da amplitude e tempo de sonicação, e tempo de medição das pastas	110
Figura 55 – Viscosidade (obtida através da Equação 10) em função da amplitude e tempo de sonicação, e tempo de medição das pastas	111
Figura 56 – Área de histerese em função da amplitude e tempo de sonicação, e tempo de medição das pastas.....	113
Figura 57 – Curvas de tensão de escoamento em função do teor de aditivo para pastas elaboradas com aditivo SP sem sonicação (SS), e pastas elaboradas com aditivo SP sonicado por 60 minutos e amplitude de 80% (80% - 60 min - 5).....	116
Figura 58 – Curvas de viscosidade em função do teor de aditivo para pastas elaboradas com aditivo SP sem sonicação (SS), e pastas elaboradas com aditivo SP sonicado por 60 minutos e amplitude de 80% (80% - 60 min - 5).....	116
Figura 59 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para a mesma pasta ensaiada 4 vezes consecutivas (20% de amplitude – 30 minutos)	117
Figura 60 – Variação de parâmetros reológicos de pastas idênticas submetidas às mesmas condições de ensaio.....	119
Figura 61 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias ordenadas pela sua energia acumulada.....	121
Figura 62 – Tensão de escoamento em função da energia de sonicação acumulada das pastas ensaiadas.....	122
Figura 63 – Viscosidade em função da energia de sonicação acumulada das pastas ensaiadas	122
Figura 64 – Área de histerese em função da energia de sonicação acumulada das pastas ensaiadas.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de sonicação na literatura (continua)	59
Tabela 2 – Características do aditivo SP de base policarboxilato	64
Tabela 3 – Características do cimento CP-V ARI RS	65
Tabela 4 – Energia acumulada e temperatura máxima de cada solução nos diversos tempos de sonicação e diferentes amplitudes.....	79
Tabela 5 – Quantidade de aditivo e quantidade de água utilizado para verificação da sensibilidade do equipamento de FTIR.....	86
Tabela 6 – Relação entre aditivo SP e abertura do <i>mini-slump</i>	98
Tabela 7 – Valores numéricos obtidos através dos modelos de Bingham (Equação 6 e 7) e Herschel-Buckley (Equação 9) para parâmetros reológicos (continua).....	106
Tabela 8 – Valores da viscosidade calculado conforme De Larrard, Ferraris e Sedran (1998) (Equação 10) (continua)	107
Tabela 9 – Área de histerese obtida diretamente do <i>software</i> HAAKE RheoWin DataManager.....	109
Tabela 10 – Valores numéricos obtidos através dos modelos de Bingham (Equação 6 e 7) e Herschel-Buckley (Equação 9) para parâmetros reológicos	114
Tabela 11 – Viscosidade calculada para as pastas utilizadas na elaboração da curva de defloculação conforme equação de De Larrard, Ferraris e Sedran (1998)	115
Tabela 12 – Valores numéricos obtidos através dos modelos de Bingham (Equação 6 e 7) e Herschel-Buckley (Equação 9) para parâmetros reológicos, viscosidade calculada conforme equação de De Larrard, Ferraris e Sedran (1998) e a área de histerese obtida	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – absorbância
ABNT – associação brasileira de normas técnicas
ATR – refletância total atenuada
a/c – relação água/cimento
 C_3A – aluminato tricálcico
 C_4AF – ferroaluminato tetracálcico
 $Ca(OH)_2$ – Hidróxido de cálcio
C–S–H – silicato de cálcio hidratado
D – distância de separação entre as partículas
DSC – calorimetria diferencial de varredura
FTIR – espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier
IPS – distância de separação interparticular
IV – infravermelho
k – índice de consistência
LS – lignosulfonato
MRI – imagem por ressonância magnética
n – índice de comportamento
NBR – norma brasileira
NIST – National Institute of Standards and Technology
NTC – nanotubos de carbono
P – porosidade do sistema
PAE – poliacrilato éster
pH – potencial hidrogeniônico
PMS – melamina sulfonatada
PNS – naftaleno sulfonato
 P_{of} – fração dos poros do sistema
SP – superplastificante de base policarboxilato
T – transmitância
TG – termogravimetria
UE – energias de sonicação
 V_s – volume de sólidos na suspensão
VSA – área superficial volumétrica
ZSV – viscosidade de cisalhamento zero
 $\alpha-C_3S$ – silicato tricálcico
 $\beta-C_2S$ – silicato dicálcico
 μ – viscosidade
 μ' – viscosidade
 η_{app} – viscosidade aparente
 η_{00} – viscosidade plástica

ξ – potencial zeta

τ – tensão de cisalhamento

τ_0 – tensão de escoamento

$\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1. JUSTIFICATIVA	26
1.2. OBJETIVOS	26
1.2.1. Objetivo geral.....	26
1.2.2. Objetivos específicos.....	27
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	29
2.1.1. Mecanismo de hidratação das fases	31
2.2. REOLOGIA DE PASTAS CIMENTÍCIAS NO ESTADO FRESCO.....	32
2.2.1. Abordagem microestrutural e reológica.....	37
2.2.2. Evolução reversível e tixotropia	40
2.2.3. Evolução não reversível e perda de abatimento.....	43
2.2.4. Reometria Rotacional.....	44
2.3. NANOTECNOLOGIA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS...45	
2.3.1. Aditivo superplastificante	46
2.3.2. Interface com cargas elétricas	52
2.3.3. Métodos de dispersão	54
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	63
3.1. MATERIAIS	64
3.1.1. Aditivo superplastificante	64
3.1.2. Cimento	64
3.1.3. Água.....	66
3.2. MÉTODOS.....	66
3.2.1. Primeira parte: caracterização do aditivo.....	66
3.2.2. Segunda parte: sensibilidade do FTIR à diluição do aditivo SP em meio aquoso.....	68
3.2.3. Terceira parte: desempenho do aditivo em pastas de cimento... ..	70
3.2.3.1. Parâmetros de sonicação	70
3.2.3.2. Espectroscopia na região do Infravermelho.....	73
3.2.3.3. Definição da relação água/cimento e teor de aditivo SP nas pastas.....	74
3.2.3.4. Densidade aparente no estado fresco	74
3.2.3.5. Reometria.....	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	80
4.1.1. Caracterização do cimento	80

4.1.2. Caracterização do aditivo superplastificante.....	82
4.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	83
4.2.1. Sensibilidade do FTIR à diluição do aditivo SP em meio aquoso	83
4.2.2. Espectros de FTIR das amostras de aditivo SP ensaiadas	90
4.3. PASTA DE CIMENTO NO ESTADO FRESCO	97
4.3.1. Definição da relação água/cimento e teor de aditivo SP nas pastas de cimento	97
4.3.2. Densidade das pastas no estado fresco	98
4.3.3. Reologia das pastas de cimento	99
4.3.3.1. Investigação do teor de aditivo	114
4.3.3.2. Verificação da variabilidade da resposta reológica	117
4.3.3.3. Respostas reológicas das pastas cimentícias e energia de sonicação.....	121
5. CONCLUSÃO.....	125
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a investigação de novas tecnologias na área de materiais à base de cimento vem recebendo especial atenção. Sabe-se que os materiais cimentícios são os mais utilizados no mundo, seja pelas características de resistência e durabilidade, versatilidade, grande disponibilidade comercial, características de transporte, moldagem etc. Entretanto, dentre as propriedades conferidas, algumas podem ser inconvenientes, como a fragilidade e a baixa resistência à tração.

No espectro da micro e nano escalas, uma das alternativas para tornar os materiais cimentícios mais resistentes e duráveis é incorporar, às matrizes, materiais tão pequenos que sejam capazes de agir nos vazios deixados pelas partículas de cimento durante a sua hidratação. Contudo, para que sejam eficazes, devem ser bem distribuídos na matriz para que absorvam os esforços mecânicos.

Devido à elevada relação superfície/volume, esses materiais possuem grande energia superficial e tendem a se aglomerar naturalmente, além de que certos materiais (por exemplo, os nanotubos de carbono) apresentam hidrofobicidade, o que acentua essa condição em meio aquoso. Dessa forma, a dispersão eficiente desses materiais tem sido amplamente estudada. Vários métodos de funcionalização, dispersão e a combinação com o uso de agentes dispersantes são propostos. Um dos métodos mais usuais de dispersão é a sonicação, associada ao uso de um agente dispersivo. Em misturas contendo cimento Portland, geralmente esse agente é o aditivo superplastificante de base policarboxilato (SP), largamente conhecido por conferir trabalhabilidade e fluidez às misturas com baixos teores de água.

O aditivo SP dispersa as partículas principalmente por repulsão estérica, quando se adsorve à superfície e forma uma barreira física devida à disposição organizada de suas cadeias poliméricas. Por outro lado, a sonicação é um método que consiste em utilizar energia ultrassônica, formando bolhas de cavitação que colapsam e desaglomeram as partículas. Contudo, as vibrações ultrassônicas tendem a aquecer a solução. Dessa forma, há relatos de que o aumento da temperatura da solução contendo aditivo SP influencia no modo de ação deste aditivo. Além disso, outros estudos apontam pequena diferença na fluidez, falta de dispersão e reaglomeração dos materiais, mesmo após serem submetidos à sonicação com incorporação de aditivos dispersantes. Muitos desses estudos atribuem os problemas aos materiais utilizados e não levantam suspeitas sobre o agente dispersante. Dessa forma, sugere-

se a investigação do comportamento dos aditivos quando tratados por ondas ultrassônicas isoladamente.

Pela falta de estudos que avaliassem o desempenho do aditivo SP após o tratamento por sonicação, propôs-se, neste trabalho de mestrado, investigar o efeito da sonicação no desempenho do aditivo SP, de forma a comparar sua estrutura molecular e o seu desempenho na reologia de pastas cimentícias.

1.1. JUSTIFICATIVA

Esta pesquisa surgiu a partir dos relatos existentes na literatura a respeito de desempenhos inalterados ou baixo desempenho de materiais elaborados com aditivo dispersante submetido a ondas ultrassônicas. Não existiam na literatura, até o momento da realização desta pesquisa, informações que relatassem intervenções no desempenho de aditivos superplastificantes de base policarboxilato, quando submetidos ao tratamento por sonicação. Assim sendo, optou-se por estudar a reologia de pastas de cimento elaboradas somente com esse aditivo, a fim de identificar mudanças de desempenho no aditivo, que pudessem refletir no comportamento reológico, isto é, na sua capacidade de dispersar as partículas de cimento.

Escolheu-se somente trabalhar com pastas de cimento e aditivo, a fim de se ter sistemas mais simples e evitar que demais variáveis pudessem interferir no comportamento reológico das pastas.

Além disso, o entendimento aprofundado sobre o tema pode resultar em formas mais apropriadas e eficazes para dispersar os materiais, a partir do esclarecimento dos efeitos das variáveis sobre o agente dispersante.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Avaliar o desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato quando tratado por sonicação, em diferentes amplitudes de sonicação e por tempos de duração distintos, na dispersão de pastas cimentícias.

1.2.2. Objetivos específicos

- Investigar alterações na estrutura molecular do aditivo superplastificante através de espectroscopia na região do infravermelho;
- Analisar o efeito do tratamento por sonicação do aditivo superplastificante sobre as propriedades reológicas da pasta de cimento.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em cinco capítulos, de acordo com a descrição abaixo:

No Capítulo 1, apresentam-se o tema, a justificativa, as delimitações, os objetivos desta pesquisa e a relevância do estudo.

No Capítulo 2, é feita a revisão sobre conceitos de hidratação do cimento Portland, propriedades no estado fresco e nanotecnologia em materiais cimentícios.

No Capítulo 3, é apresentado o programa experimental em que são descritos os materiais utilizados e os métodos adotados para avaliação do desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato quando pré-tratado por sonicação na dispersão de pastas cimentícias.

No Capítulo 4, estão apresentados os dados obtidos e a análise dos resultados.

Por fim, no Capítulo 5, expõem-se as conclusões e considerações finais do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um tipo de cimento hidráulico composto por clínquer, constituído essencialmente por silicatos de cálcio hidráulicos cristalinos e várias outras fases, tais como sulfatos alcalinos e óxido de cálcio, que normalmente estão presentes em quantidades menores (TAYLOR, 1997). Pode conter até 5% de calcário como adição na moagem e, por fim, adição e/ou substituição do clínquer por fíler calcário, materiais pozolânicos (cinza volante, sílica ativa, argila calcinada) e escórias de alto-forno.

Esse cimento é denominado de ligante hidráulico, pois, quando misturado à água, é responsável por aglomerar partículas e uni-las através da formação de produtos hidratados, resistentes à água. Esses produtos possuem características de pega e endurecimento, com consequente desenvolvimento de resistência mecânica. O clínquer é composto por silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico, com teores que variam conforme o produtor (CINCOTTO, 2011).

O silicato tricálcico (α -C₃S), modificado por substituições iônicas, é conhecido como alita, que é o componente mais importante dos clínqueres de cimento Portland, constituindo-o entre 50-70%. Ele reage relativamente rápido com a água, devido ao seu empacotamento iônico, que garante grandes vazios estruturais. Dessa forma, é o elemento mais importante das fases constituintes para o desenvolvimento de resistência, principalmente nas idades inferiores a 28 dias (TAYLOR, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O silicato dicálcico (β -C₂S), modificado por substituições iônicas, é chamado de belita. Constitui 15-30% dos clínqueres de cimento Portland. Ao contrário da alita, a belita contém vazios intersticiais muito menores, garantindo reações lentas com a água. Dessa forma, ela contribui pouco com o ganho de resistência nos primeiros 28 dias, porém contribui substancialmente para o aumento da resistência que ocorre em idades mais avançadas (TAYLOR, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O aluminato tricálcico (C₃A) constitui 5-10% do clínquer. Reage tão rapidamente com a água que se torna necessário o uso de sulfato de cálcio (gipsita) para retardar o seu enrijecimento (TAYLOR, 1997).

O ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) compõe 5-15% do clínquer. Reage com a água em taxas variáveis, provavelmente devido às diferenças na composição (TAYLOR, 1997).

É somente através da mistura com a água que é possível a ocorrência das reações de hidratação do cimento. São dois os modelos propostos para o mecanismo de hidratação: a hidratação por dissolução-precipitação e a hidratação no estado sólido ou topoquímico do cimento.

O primeiro mecanismo, de dissolução-precipitação, envolve a formação de produtos hidratados a partir da dissolução de compostos anidros. Devido à sua baixa solubilidade, eventualmente ocorre uma precipitação de hidratos resultantes da solução supersaturada. “Assim, o mecanismo visa a uma completa reorganização dos constituintes dos compostos originais durante a hidratação do cimento” (MEHTA; MONTEIRO, 2014, p. 227). Esse mecanismo ocorre principalmente nos estágios iniciais de hidratação do cimento.

As espécies químicas hidratadas menos solúveis são formadas e precipitadas no meio, até o enrijecimento da mistura. A água em excesso (não consumida) é evaporada, deixando vazios, poros e capilares.

No segundo mecanismo proposto, de hidratação no estado sólido, as reações acontecem diretamente na superfície das partículas residuais do cimento anidro, sem que os compostos entrem em solução. Esse mecanismo ocorre em estágios posteriores, na condição em que a mobilidade se torna restrita (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Para as reações ocorrerem, inicialmente a água deve possibilitar a suspensão e dispersão homogêneas do sólido, interagindo com todas as partículas. O início da dissolução das diferentes fases do clínquer e do sulfato de cálcio é imediato, influenciado pela solubilidade de cada, e ocorre até a saturação da solução (CINCOTTO, 2011).

A hidratação do cimento Portland depende de diversos fatores, originados, principalmente, das condições de clínquerização, como dimensão do cristal, morfologia, textura, teor de substituinte, polimorfismo, além das condições de resfriamento e moagem.

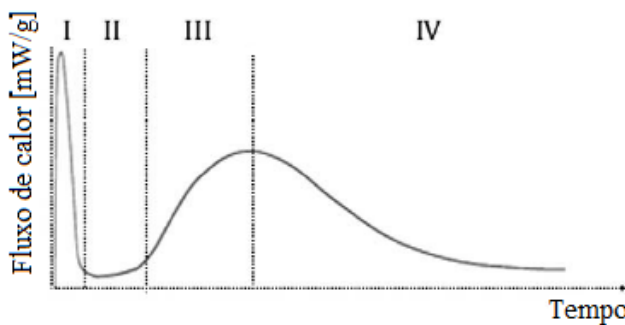
Conforme Cincotto (2011), cada cimento pode ter sua reatividade avaliada, sendo expressa pelo grau de hidratação, baseando-se em: (a) quantificação do teor de água quimicamente combinada na transformação das espécies químicas anidras em hidratadas; (b) quantificação dos produtos hidratados; (c) determinação da evolução do calor de reação em função do tempo e temperatura máxima atingida; (d) evolução do endurecimento pela determinação das propriedades mecânicas em pasta.

Para avaliar os mecanismos de hidratação expostos anteriormente, é necessária a compreensão sobre a cinética de hidratação do cimento através do calor de hidratação.

2.1.1. Mecanismo de hidratação das fases

Uma vez que as reações de hidratação dos compostos do cimento Portland são exotérmicas, a cinética de hidratação pode ser ilustrada através da curva que correlaciona a evolução do calor de hidratação do cimento e o tempo de hidratação. Essa curva é dividida didaticamente em quatro períodos, conforme ilustrado pela Figura 1.

Figura 1 – Evolução do calor na hidratação do cimento Portland



Fonte: Juilland *et al.*, 2010

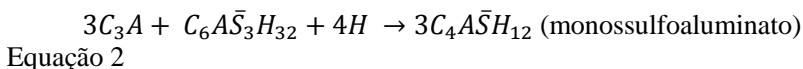
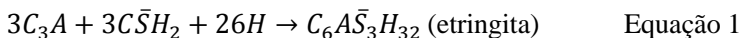
O período I, chamado de pré-indução, é definido pelo pico de intensa liberação de calor pela reação exotérmica de molhagem das partículas e de reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos e liberação de íons. Ocorre a dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF , que dão origem a uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), revestindo a superfície dos grãos anidros do clínquer (QUARCIONI, 2008).

Conforme Cincotto, “logo em seguida, o calor liberado diminui drasticamente, indicando a diminuição de reação, mas sem atingir o valor zero” (CINCOTTO, 2011, p. 391), caracterizando o período de indução (II). Com a camada de gel depositada sobre os grãos, forma-se uma espécie de barreira entre a fase anidra e a solução aquosa. Além disso, ocorre aumento nas concentrações dos íons Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} e OH^- em solução. Esse período chega ao fim quando a camada de gel depositada sobre os grãos de clínquer é destruída ou se torna mais permeável à difusão iônica, bem como em decorrência da supersaturação, em que o $Ca(OH)_2$ atinge o patamar e inicia-se a precipitação (QUARCIONI, 2008).

No período III, ou de aceleração, conforme Quarcioni (2008), predomina o mecanismo de dissolução-precipitação, com consequente supersaturação iônica da fase aquosa e rápida formação de C-S-H. Esses fenômenos são responsáveis pela elevação da temperatura. É nesse período que se inicia o fenômeno da pega: os silicatos, em especial a alita, passam a hidratar-se rapidamente, até atingir a taxa máxima de hidratação. A taxa de hidratação é controlada pela formação de C-S-H, e o final do período corresponde ao máximo calor liberado. Além disso, ocorre também a precipitação da etringita.

O período de desaceleração (IV) tem início com a diminuição gradual da taxa de calor, devido às partículas já estarem hidratadas, os espaços vazios terem sido preenchidos pelo C-S-H e a pouca água disponível para hidratação, desta forma ocorrendo o mecanismo de hidratação no estado sólido ou topoquímico do cimento.

Conforme Taylor (1997), as equações químicas de hidratação das principais fases podem ser representadas por:



Apesar de a evolução da hidratação depender da solubilidade e reatividade das fases e finura do clínquer, o primeiro pico de liberação de calor ocorre nos primeiros minutos; o pico principal de formação do C-S-H, em torno de 10 horas; o de formação da etringita, entre 15-20 horas; o do monossulfoaluminato, entre 20-30 horas.

A existência dos períodos I e II é que permite que materiais cimentícios sejam moldados na prática, sendo estes os estágios de grande interesse para os estudos reológicos.

2.2. REOLOGIA DE PASTAS CIMENTÍCIAS NO ESTADO FRESCO

Produtos de base cimentícia são os materiais de construção mais consumidos no mundo. Suas características desejáveis, como resistência e durabilidade, somente são possíveis de serem alcançadas após um

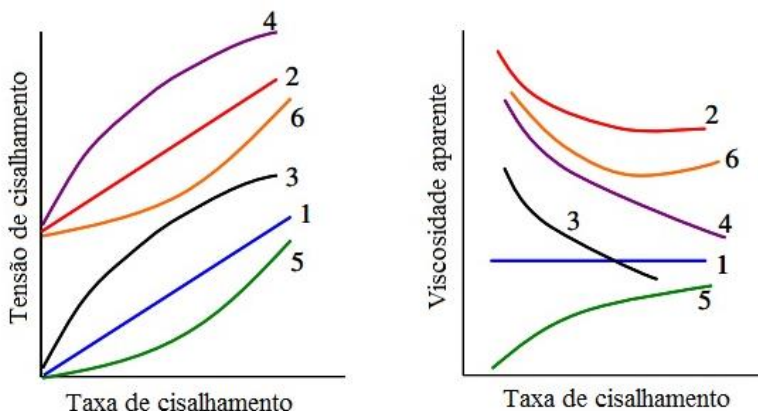
período de plasticidade. As propriedades associadas ao estado fresco são a trabalhabilidade, as propriedades reológicas fundamentais, a evolução reversível e não reversível, a tixotropia, a perda de abatimento, o tempo de pega, a exsudação e a segregação. As questões práticas do concreto, como bombeá-lo, espalhá-lo, moldá-lo ou compactá-lo, dependem do seu comportamento reológico (KOVLER; ROUSSEL, 2011).

Graças a uma abordagem cada vez mais científica desse aspecto, é possível prever as propriedades no estado fresco, selecionar os materiais e processos de modelagem que melhor se enquadram no desempenho exigido, tanto de aplicação, quanto de características microestruturais (BANFILL, 2006).

Conforme Banfill (2003), reologia é a ciência da deformação e escoamento da matéria. A ênfase ao *escoamento* significa a atenção dada às relações entre tensão, deformação, taxa de deformação e tempo. As duas grandezas básicas que definem o comportamento dos fluidos são a viscosidade e a tensão de escoamento. A viscosidade é a constante de proporcionalidade que relaciona a taxa com a tensão de cisalhamento aplicada, e a tensão de escoamento indica a tensão mínima para o início do escoamento (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011).

As técnicas de caracterização reológica têm como princípio básico submeter os fluidos a esforços ou deformações controlados. A Figura 2 mostra esquematicamente os diversos comportamentos reológicos, independentes do tempo.

Figura 2 – Curvas que descrevem o comportamento reológico de fluidos: (1) newtoniano; (2) binghamiano; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento



Fonte: Adaptado de Hackley, Ferraris, 2001

O fluido newtoniano é o modelo mais simples de descrição do comportamento reológico, pois é aquele cuja viscosidade é constante para diferentes taxas de cisalhamento e não varia com o tempo. Nos fluidos newtonianos, a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação e os fluidos não apresentam tensão inicial de cisalhamento, conforme Equação 5, onde: τ é a tensão de cisalhamento (Pa); μ a viscosidade (Pa.s); e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

$$\tau = \mu(\dot{\gamma}) \quad \text{Equação 5}$$

Nos demais fluidos, ou chamados de fluidos não newtonianos, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca e passa a depender da taxa de cisalhamento, da concentração de sólidos, da característica do meio líquido, da temperatura, das características físicas das partículas (distribuição de tamanho de partícula, área de superfície, rugosidade, forma) e do tipo de interação entre partículas (repulsão ou atração) (OLIVEIRA *et al.*, 2000 apud SENFF, 2009).

Fluidos dilatantes são aqueles cuja viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Já o comportamento pseudoplástico é caracterizado pela diminuição da viscosidade aparente (razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento) com o aumento da taxa de cisalhamento.

O fluido de Bingham, ou plástico ideal, mostra relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, após vencer a tensão de cisalhamento inicial, conforme Equação 6, em que: τ é a tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 é a tensão de escoamento (Pa); $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento (s^{-1}); e η_{∞} a viscosidade plástica de Bingham (Pa.s).

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\infty}(\dot{\gamma}) \quad \text{Equação 6}$$

De forma semelhante ao modelo de Newton, um fluido Binghamiano tem a sua viscosidade constante a uma dada temperatura e pressão. A sua viscosidade aparente é dada pela Equação 7.

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 7}$$

O modelo de Bingham pode ser também representado como um torque (T), em função da velocidade de rotação (N). Nesse caso, o modelo é expresso conforme a Equação 8, em que: g é a tensão de escoamento (N.mm); e h é a viscosidade plástica (N.mm.min).

$$T = g + h.N \quad \text{Equação 8}$$

Os fluidos Herschel-Bulkley apresentam o comportamento do tipo lei da potência com tensão de cisalhamento inicial, sendo um dos modelos mais utilizados para descrever o comportamento reológico de materiais cimentícios. É descrito pela Equação 9, em que k é o índice de consistência (Pa.sⁿ); e n o índice de comportamento (adimensional)

$$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad \text{Equação 9}$$

De Larrard, Ferraris e Sedran (1998) propuseram um modelo de viscosidade baseado nos modelos de Herschel-Bulkley e Bingham modificado de parâmetros reológicos, conforme Equação 10, em que: μ' é a viscosidade (Pa.s); e $\dot{\gamma}_{\max}$ a taxa máxima de cisalhamento (s⁻¹) alcançada durante o ensaio de reologia.

$$\mu' = \frac{3.k}{n+2} \dot{\gamma}_{\max}^{b-1} \quad \text{Equação 10}$$

Vale ressaltar que, para $n < 1$, o fluido pode ser considerado pseudoplástico, enquanto que, para $n > 1$, o fluido é considerado dilatante.

A viscosidade aparente do comportamento reológico do fluido de Bingham, assim como para os fluidos com comportamento pseudoplástico, diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. O efeito da taxa de cisalhamento pode ser reversível para a maioria dos fluidos de comportamento pseudoplástico (SCHRAMM, 2006).

Papo e Piani (2004) afirmam que o comportamento reológico de pastas de cimento frescas é geralmente muito complexo, sendo dependente de vários fatores de diversas naturezas, tais como: (a) fatores físicos (a razão água/cimento, a forma e o tamanho da partícula do cimento etc.); (b) fatores químicos e mineralógicos (composição do cimento e suas modificações estruturais devido a processos de hidratação etc.); (c) condições de mistura (tipo de agitador e taxa, tempo de agitação etc.); (d) condições de medição (instrumentos de medição, os procedimentos experimentais etc.); (e) presença de aditivos.

Conforme Banfill (2006), existe uma grande quantidade de publicações sobre reologia de pastas cimentícias, sendo que elas apresentam certas divergências quanto ao comportamento da curva de escoamento. Verificou-se que a curva se ajusta a formas matemáticas diferentes (equação de Bingham, Herschel-Bulkley, Bingham

modificado, Robertson-Stiff, entre outros). Entretanto, todos esses modelos indicam a existência de um valor mínimo de tensão de escoamento, exigindo uma intercepção no eixo tensão de cisalhamento.

Segundo Kovler e Roussel (2011), a “polidispersibilidade” dos materiais cimentícios implica em, pelo menos, quatro tipos principais de interações, como as forças de superfície (ou interações coloidais), as forças brownianas, as forças hidrodinâmicas e várias forças de contato entre partículas. Dependendo do tamanho das partículas, da fração em volume na mistura e das forças externas (por exemplo, a magnitude da tensão aplicada ou taxa de deformação), uma ou várias destas interações podem dominar (KOVLER; ROUSSEL, 2011).

Koehler e Fowler (2003) classificaram diversos métodos de caracterização reológica levantados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) (BROWER; FERRARIS, 2003; BANFILL, *et al.*, 2000). As categorias foram organizadas em termos do tipo de fluxo produzido durante o ensaio, sendo elas: teste de fluxo livre, de fluxo confinado, de vibração e de cisalhamento sob fluxo rotacional. Testes de fluxo confinado, fluxo livre e métodos de ensaio de vibração geralmente procuram simular as condições de fluxo no procedimento de medida, enquanto que reômetros rotacionais (cisalhamento sob fluxo) tentam aplicar os conceitos tradicionais de reometria aos materiais cimentícios (KOEHLER; FOWLER, 2003).

Ensaio, como Funil V, abatimento de tronco de cone, entre outros, são capazes de enxergar o fluxo de um fluido sob uma única condição de tensão ou taxa de cisalhamento. Dessa forma, são classificados de teste monoponto.

Banfill (2006) alerta que testes monoponto são inadequados para fluidos complexos. Não importa quão elaborado seja o tratamento dos dados de uma medição de monoponto, pois, ainda assim, dará só uma indicação da viscosidade aparente (η_{app}) do fluido a uma taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em questão. Essa viscosidade aparente é a inclinação da reta a partir do ponto de origem de um gráfico-tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, conforme Equação 11.

$$\eta_{app} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 11}$$

Pode-se observar, portanto, que testes monoponto só poderão fornecer um resultado apropriado caso o próprio fluido seja um fluido newtoniano, devido às características da reta, como visto anteriormente. Para avaliar o comportamento de fluidos e suspensões em diferentes taxas

e tensões de cisalhamento, é adequado o uso de técnicas multiponto, pois possibilitam a identificação simultânea de parâmetros reológicos fundamentais, como a tensão de escoamento, a viscosidade e o perfil reológico (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011).

Neste trabalho, será tratada a reometria rotacional, visto que os ensaios aplicados aos materiais cimentícios são predominantemente baseados nesta técnica.

2.2.1. Abordagem microestrutural e reológica

A condição essencial para implementação de uma abordagem que correlacione a microestrutura e a reologia de materiais cimentícios é de ter conhecimento de como cada fator intrínseco (distribuição de tamanho da partícula, composição química, teor de água, aditivos químicos etc.) e extrínseco (condição de mistura, temperatura etc.) influencia no comportamento reológico em si e no seu desempenho final (estado endurecido).

Materiais cimentícios, como concretos, argamassas e pastas, podem ser definidos como sistemas bifásicos de suspensões heterogêneas, com grande extensão da distribuição de tamanho de partícula e comportamento reológico complexo, devido a diferentes forças atuando no sistema (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011).

Há diversos fatores que influenciam o comportamento reológico dos materiais cimentícios e que podem ser caracterizados a fim de manipular e prever o seu comportamento. Esses fatores estão relacionados às propriedades físicas das partículas, à concentração volumétrica de sólidos, à distância de separação entre as partículas e à influência das interações superficiais.

Suspensão coloidal é tipicamente definida como uma suspensão de partículas menores do que 10 μm . Três tipos básicos de forças determinam o comportamento reológico e a microestrutura resultante dessas suspensões. São elas: forças brownianas (movimentação aleatória das partículas, devido ao choque com as moléculas do fluido na superfície sólida); forças coloidais (como forças eletrostáticas e de van der Waals); forças hidrodinâmicas, que ocorrem durante a decantação ou a mistura (YANG; NEUBAUER; JENNINGS, 1997). Além disso, ocorrem as reações de hidratação, conforme visto do item 2.1.1.

A fluidez inicial de suspensões concentradas, tais como pastas cimentícias, também depende de considerações físicas, isto é, da distribuição de tamanho de partícula, do índice de forma e da textura superficial das partículas (BONEN; SARKAR, 1995). Dessa forma, o

delineamento da distribuição de tamanho de partículas é de fundamental importância, pois promove o empacotamento. Conforme Rahaman (1995), o empacotamento de partículas é comumente dividido em dois tipos: (1) empacotamento regular (ou ordenado) e (2) empacotamento aleatório. Os métodos de conformação cerâmica comumente utilizam o empacotamento aleatório. Mas o empacotamento regular é normalmente a primeira estrutura adotada em modelos, por causa de sua semelhança com a estrutura cristalina atômica. Em geral, nos sistemas cerâmicos, a densidade de empacotamento varia segundo o tamanho e forma das partículas.

O tamanho da partícula afeta, principalmente, o tipo de força atuante sobre ela: em partículas milimétricas, são predominantes as forças gravitacionais; nas partículas micrométricas, prevalecem as forças coloidais. Entretanto, o formato das partículas pode influenciar no comportamento da suspensão, considerando que a irregularidade superficial tende a aumentar a fricção interparticular e minimizar a eficiência de empacotamento das partículas (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

A área superficial está relacionada com a demanda de água necessária para conferir a trabalhabilidade desejada e com a densidade de empacotamento das partículas. Quanto maior a área superficial e menor a densidade de empacotamento, maior a demanda de água (AIQIN; CHENGZHI; NINGSHENG, 1999). Dessa forma, o comportamento reológico desses sistemas está intimamente ligado com a “distribuição espacial das partículas de cada fase e com as características do meio líquido que as afasta” (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011, p. 474). Sendo assim, conhecer a distância de separação entre as partículas (D) torna-se essencial.

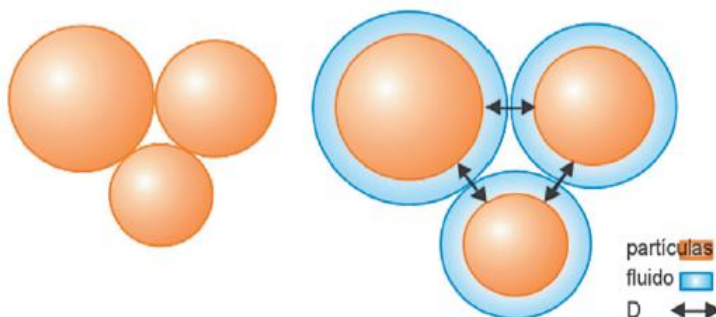
O modelo teórico apresentado por Funk e Dinger (1994), de distância de separação interparticular (IPS), depende da distribuição de tamanho de partícula, da porosidade do sistema (P), da área superficial volumétrica (VSA), da fração de partículas e da fração de volume de sólidos na suspensão, V_s , conforme a Equação 12, em que P_{of} é a fração dos poros do sistema, quando todas as partículas estão em contato na condição de máximo empacotamento:

$$IPS = \frac{2}{VSA} \times \left[\frac{1}{V_s} - \left(\frac{1}{1-P_{of}} \right) \right] \quad \text{Equação 12}$$

O modelo de IPS considera que o aumento da concentração volumétrica dos sólidos é diretamente proporcional à distância de

separação interparticular. Considerando-se que as partículas ficam em contato quando o teor de fase líquida é inferior à porosidade do sistema empacotado, o sistema não flui. Somente quando a quantidade de água for suficiente para preencher os vazios e recobrir as partículas, podem-se afastar as partículas e ocasionar fluidez, conforme ilustrado pela Figura 3.

Figura 3 – Distância média de separação entre as partículas: (a) partículas em contato sem nenhum fluido ou com fluido suficiente para preencher os vazios; (b) partículas com vazios preenchidos e separadas pelo fluido.



Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2000, apud ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011

Sendo assim, para menor viscosidade do sistema maior deve ser a distância entre as partículas. Esse resultado é obtido com a menor porosidade possível, que pode ser obtida através de modelos de otimização do empacotamento de partículas.

O conceito de maximização de IPS é aplicável a suspensões de partículas finas, em que a água é o fluido que as separa — como no caso de pastas de cimento — diferentemente do concreto que contém partículas macroscópicas que são influenciadas pelas forças gravitacionais. O predomínio de forças superficiais atrativas e repulsivas nessa faixa de tamanho de partícula faz com que quanto maior o IPS, mais fácil seja a movimentação entre as partículas (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011, p. 476).

Vale ressaltar que a desaglomeração é fundamental para promover a apropriada dispersão das partículas de cimento no meio líquido. Como já citado, as partículas de cimento têm grande tendência à aglomeração, devido às forças de Van der Waals. Nesses casos, o uso de aditivos dispersantes facilita a homogeneização dos materiais, permite a redução da quantidade de água necessária para a manutenção da fluidez e aumenta

a fluidez para a mesma quantidade de água. “A quebra dos aglomerados, durante a mistura, expõe a área superficial das partículas finas à ação dos dispersantes, potencializando seu efeito” (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011, p. 480). As características físico-químicas dos aditivos, bem como seu modo de ação, são tratadas no item 2.3.1, e os aspectos de dispersão de mistura, no item 2.3.3.

2.2.2. Evolução reversível e tixotropia

A tixotropia de materiais cimentícios é definida por Roussel (2006) pela característica que determinados materiais apresentam de uma rápida floculação em repouso, porém tornando-se mais fluidos quando solicitados a escoar. Entre dois sucessivos estados estacionários, há um regime transitório, durante o qual um modelo de tensão de cisalhamento não é o suficiente para descrever o comportamento observado.

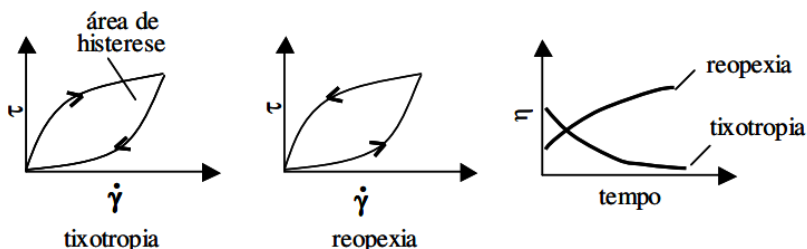
O fenômeno da tixotropia é explicado pela existência das forças brownianas e interações coloidais que aproximam as partículas e gerando um sistema floculado (estruturado). No momento em que uma força externa aplicada (neste caso, energia necessária para o fluido escoar) é superior às forças de aglomeração internas, rompem-se os aglomerados e o sistema é capaz de escoar (ROUSSEL, 2006). Wallevik (2009) ainda afirma que a fluidez do material aumenta com a taxa de cisalhamento aplicada.

Conforme Kovler e Roussel (2011), o comportamento reológico (estruturação em repouso e desestruturação sob fluxo), no caso de pastas de cimento, pode ser correlacionado com a taxa de cisalhamento aplicada e com o histórico de fluidez do material. Portanto, materiais à base de cimento atingem seu estado mais desestruturado durante a fase de mistura.

Um dos métodos mais comuns para identificar o comportamento tixotrópico em materiais é através de ciclos de cisalhamento, isto é, obter as tensões de cisalhamento em função da aceleração e desaceleração da taxa de cisalhamento. Em materiais tixotrópicos, a curva de aceleração apresenta valores superiores de tensão de cisalhamento em relação à curva de desaceleração, e a região entre as curvas é denominada área de histerese, correspondendo ao grau de tixotropia do material.

O comportamento reopéxico, porém, é o inverso ao tixotrópico. Sendo assim, sob taxa ou tensão de cisalhamento constante ocorre um aumento da viscosidade, como mostra a Figura 4, em que a curva de aceleração apresenta valores de tensão de cisalhamento inferiores aos valores da curva de desaceleração.

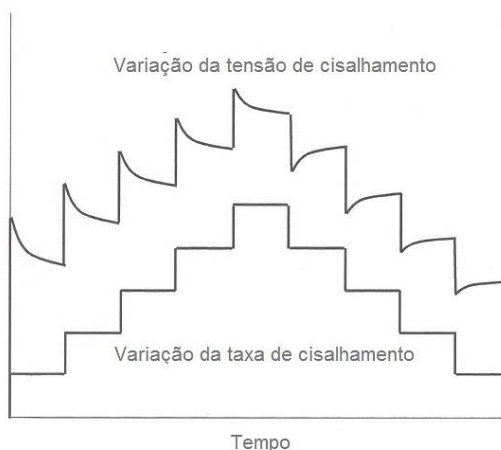
Figura 4 – Representação esquemática dos comportamentos tixotrópico e reopéxico em função da taxa de cisalhamento, resultando em uma área de histerese, e em função do tempo sob taxa de cisalhamento constante



Fonte: Betioli, 2007

Quando tais pastas são submetidas a condições constantes de cisalhamento por rotação, em que a taxa de cisalhamento aumenta e diminui gradualmente, e mantida constante em cada “passo”, a tensão de cisalhamento diminui para um valor de equilíbrio durante a curva ascendente, mas aumenta para um valor de equilíbrio durante a curva descendente, como é ilustrado na Figura 5 (ROUSSEL, 2005; BANFILL, 2006). Conforme Ghezal e Khayat, (2003), esse comportamento é geralmente observado em materiais em que o cimento é fortemente disperso com o uso de aditivos. Dessa forma, tornando mais complexas as avaliações do comportamento reológico.

Figura 5 – Variação da tensão de cisalhamento em um material tixotrópico submetido a um aumento e diminuição gradual da taxa de cisalhamento

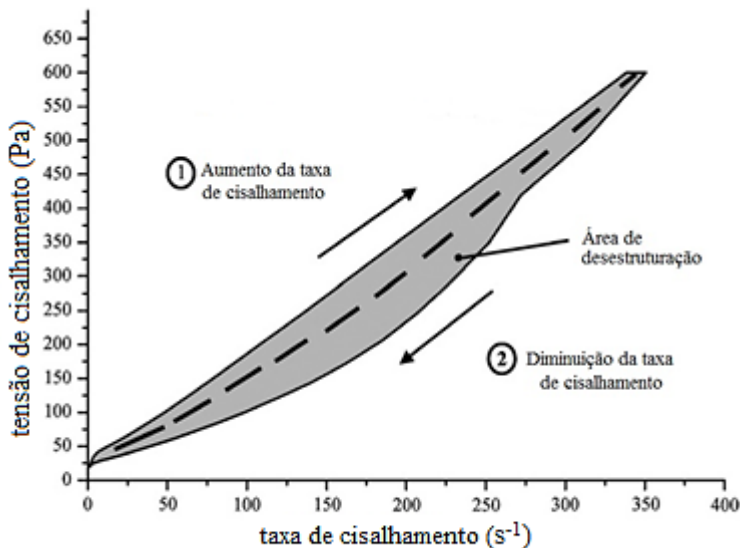


Fonte: Banfill, 2006

Para quantificar a tixotropia de materiais de cimento nos últimos 50 anos, media-se a superfície do que é chamado de “laço de histerese” ou *loop* tixotrópico, apesar de Banfill, em 1981 (ROUSSEL, 2006), já ter advertido que este método era dependente dos equipamentos e protocolos de teste. Conforme Roussel (2006), esse método baseia-se no fato de que, por causa da natureza transiente da tixotropia e a dependência da resposta reológica do histórico de fluidez, as curvas tensão-taxa de cisalhamento medidas sucessivamente em um viscosímetro durante as rampas crescentes e decrescentes da taxa de cisalhamento não serão superpostas.

Um resultado típico de ensaio reológico é mostrado na Figura 6. A rampa ascendente da taxa de cisalhamento, com consequente aumento da taxa de cisalhamento, é onde geralmente ocorre a defloculação do sistema. Já a floculação ocorre durante a rampa decendente da taxa de cisalhamento, com consequente decréscimo da taxa de cisalhamento. Desta feita, a área entre as duas curvas pode ser considerada como representativa da tixotropia.

Figura 6 – Exemplo de ciclo tixotrópico obtido com uma pasta de cimento através do aumento e diminuição da taxa de cisalhamento



2.2.3. Evolução não reversível e perda de abatimento

No caso dos materiais à base de cimento, a compreensão do fenômeno é mais complexa já que, assim que o cimento entra em contato com a água, as reações de hidratação começam a ocorrer.

Em seu estudo, Jarny e colaboradores (2006) mostraram com um velocímetro MRI (Imagem por Ressonância Magnética) que, em curtos intervalos de tempo, os processos de floculação e defloculação prevalecem, os quais levam rapidamente aos efeitos reversíveis da tixotropia. Entretanto, em intervalos longos, são os processos não reversíveis procedentes das reações de hidratação que prevalecem, os quais levam a evoluções irreversíveis do comportamento do fluido.

Esses efeitos podem acontecer a qualquer momento, porém os estudos indicam que podem ter tempos característicos. Sendo assim, é razoável considerar que existe um período intermediário, em torno de algumas centenas de segundos, em que os efeitos irreversíveis ainda não se tornaram significativos (KOVLER; ROUSSEL, 2011). Assim, a efeito de análise tixotrópica, pode-se considerar que, em curtos períodos e com uma mistura enérgica do material cimentício as evoluções irreversíveis podem ser negligenciadas. Vale ressaltar que nesses aspectos não estão sendo considerados os efeitos das adições minerais e de aditivos, bem como a incorporação de polímeros que modificam essas propriedades (JARNY *et al.*, 2006; ROUSSEL, 2006).

Como os efeitos da tixotropia e da evolução não reversível aumentam ininterruptamente, aceita-se que a estrutura floculada das partículas de cimento é fixa, mesmo após a mistura ou “remistura”, permanecendo inalterada. O que muda com o tempo é a amplitude da força de interação. Sendo assim, o tempo de pega de um material cimentício é apenas um parâmetro tecnológico, definido de acordo com as normas vigentes (NACHBAUR *et al.*, 2001).

Nachbaur e colaboradores (2001), em seu trabalho, evidenciaram a existência de uma relação entre a tensão de escoamento e de cisalhamento e os tempos de pega medidos por ensaios, como agulha de Vicat e penetrômetros. Essa correlação mostrou que o tempo de pega inicial corresponde a uma tensão de escoamento do material na ordem de algumas centenas de kPa (em comparação a dezenas de Pa de uma pasta de cimento no estado fresco). Contudo, Banfill (2006) afirma que, ainda assim, existem problemas conceituais na tentativa de distinguir a tixotropia e a própria estruturação do material, devido à sua hidratação.

2.2.4. Reometria Rotacional

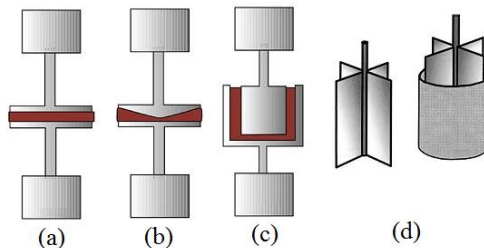
Os reômetros permitem estudar o comportamento da viscosidade e da tensão de escoamento em função de variáveis como a temperatura e o tempo. Um único ensaio é capaz de caracterizar os materiais e adequá-los às aplicações propostas.

A utilização da técnica de reometria permite uma compreensão detalhada do impacto que cada um dos componentes exerce sobre o comportamento dos materiais cimentícios no estado fresco. Assim sendo, essa ferramenta de caracterização é fundamental para a elaboração de uma metodologia de formulação baseada em conceitos microestruturais vinculados à reologia.

Os reômetros disponíveis atualmente baseiam-se em dois tipos de funcionamento: (a) reômetros em que o torque (proporcional à tensão) aplicado ao fluido é controlado, sendo avaliado o cisalhamento resultante; (b) reômetros em que o cisalhamento aplicado ao material é controlado, sendo registrada a força necessária para tal. “Reômetros de torque são indicados para avaliações em que as solicitações de tensão controlam o fluxo do material, enquanto os equipamentos de cisalhamento são mais indicados para avaliações do comportamento reológico em diversas taxas de fluxo” (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011, p. 466).

Um exemplo de reômetro é o Mars III, da Haake, que possui um recipiente na parte inferior do equipamento, para fixação da geometria, onde é colocado o material a ser analisado. Na parte superior, há uma mesa móvel onde a haste é fixada a um conjunto de molas calibradas que fazem a leitura do torque. Essa haste corresponde às diversas geometrias existentes para o ensaio de reologia. Para os materiais cimentícios, as geometrias mais comuns utilizadas são ilustradas na Figura 7.

Figura 7 – (a) placas paralelas de superfície lisa ou ranhurada; (b) placas paralelas com placa superior cônica; (c) cilindros concêntricos; e (d) cilindro concêntrico aletado (vane)



Para o início do ensaio, essa mesa desce e a parte inferior da haste permanece imersa na amostra. O movimento rotacional da haste, associado à resistência causada pela viscosidade do material que escoar através da superfície da geometria da haste, tende a causar um giro da haste no mesmo sentido. Esse movimento é transferido para o sistema de molas onde é registrado o valor do torque. O torque máximo do equipamento é de 200 N.mm, e a velocidade máxima de rotação é de 1500 rpm. O tempo total de duração do teste, a velocidade máxima e o período de leitura dos parâmetros reológicos (g e h), bem como a quantidade e duração de cada “passo” podem ser programados pelo operador. Uma curva de fluxo é obtida através de leituras sucessivas da tensão de cisalhamento para diferentes taxas de cisalhamento. Com base na curva descendente, é construída uma reta de regressão, em que se determina o valor de g (coeficiente angular) e de h (intersecção sobre o eixo da tensão de cisalhamento).

2.3. NANOTECNOLOGIA EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A revolução da nanotecnologia tem reforçado uma variedade de produtos, serviços e indústrias, incluindo o setor da construção. A avaliação global dos seus efeitos sobre a saúde humana e ambiental é essencial para estabelecer normas e diretrizes que permitam os inúmeros benefícios dos materiais. Devido às dimensões controladas na zona de transição entre o átomo e a molécula, o material de nanotamanho (1 a 100 nm) ganha propriedades novas em comparação com o material a granel correspondente (LEE; MAHENDRA; ALVAREZ, 2009).

Nanociência e nanotecnologia exploram as propriedades e os fenômenos que ocorrem numa escala em que a matéria apresenta um comportamento especial, devido aos efeitos quânticos que prevalecem até 10 nm. Nessa escala predominam os efeitos das altíssimas superfícies e interfaces (GLEIZE, 2011).

Há tempo que muitos materiais já vêm tendo sua nanoestrutura explorada a fim de compatibilizar a melhor das propriedades conferidas a cada material. Porém, os estudos de materiais à base de cimento são recentes em relação a isso.

O exemplo mais notável de progresso na nanociência de materiais cimentícios é o conhecimento sobre a principal fase hidratada em pasta de cimento — silicato de cálcio hidratado, C-S-H. Devido à falta de ordem cristalina, é difícil de determinar a estrutura dessa fase através de técnicas como a difração de raios-X. Ao longo dos 25 anos, a obtenção de uma imagem nítida da estrutura em últimos níveis atômicos foi possível graças

à ressonância magnética nuclear do estado sólido e à microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, é possível modelar essa estrutura atômica e computar, por exemplo, propriedades mecânicas que mostram boa concordância com os resultados experimentais (SCRIVENER, 2009).

Compreender a nanoestrutura de materiais de base cimentícia ajuda a compreender não somente os processos de hidratação, desenvolvimento de resistência, fratura, corrosão, mas também o desenvolvimento de materiais com novas propriedades. Outro exemplo são os aditivos superplastificantes de base policarboxilato, que, por manipulação dos comprimentos relativos e densidade de suas cadeias poliméricas, podem ampliar seus efeitos de dispersão (SCRIVENER, 2009). Além disso, adições de nanomateriais (como nanossílica e nanotubos de carbono) provaram ser muito eficazes em relação à melhora de resistência, flexibilidade e durabilidade em materiais à base de cimento (COLLEPARDI *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2003; SOBOLEV *et al.*, 2009).

Apesar de a nanoengenharia de materiais à base de cimento ser vista com enorme potencial, vários desafios terão de ser resolvidos para explorar todo esse potencial. Um dos desafios é de dispersar adequadamente os nanocompósitos para que sejam eficientes. Visto que possuem alta relação superfície/volume, tendem a se aglomerar naturalmente (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; GLEIZE, 2011). Além disso, materiais como os nanotubos de carbono (NTCs) apresentam hidrofobicidade que acentuam essa condição em meio aquoso (LI *et al.*, 2004; SANCHEZ; ZHANG; INCE, 2009; GLEIZE, 2011).

Para que sejam eficientes, devem estar dispersos na matriz e livres para interagir com os compostos hidratos do cimento, de forma a permitir a distribuição dos esforços mecânicos a que essa matriz será submetida. Para tanto, o uso de agentes dispersantes e métodos de dispersão adequados devem ser capazes de promover a sua adequada desaglomeração. Um dos métodos mais eficientes de dispersão é através da geração de ondas ultrassônicas e um agente dispersante. Esse agente dispersante é, em geral, aditivo superplastificante de terceira geração, sendo que o mais comum é o aditivo de base policarboxilato.

2.3.1. Aditivo superplastificante

Aditivos são produtos químicos adicionados aos materiais à base de cimento durante o processo de mistura, em uma quantidade não superior a 5% da massa do cimento, para modificar as propriedades da mistura no estado fresco ou no estado endurecido (ABNT NBR 11768:2011). Há uma ampla gama de aditivos disponíveis

comercialmente, que são classificados de acordo com a função que exercem, como exemplo: redutores de água, aceleradores de pega, redutores de retração, incorporadores de ar etc.

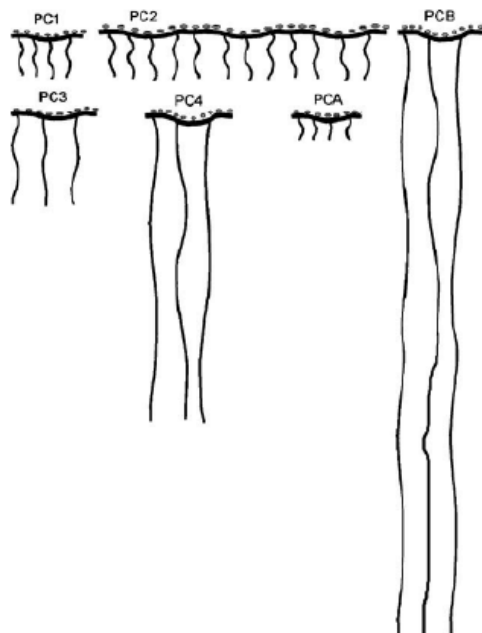
Os lignosulfonatos foram os primeiros redutores de água (plastificante) comerciais, introduzidos em 1960. O lignosulfonato é um resíduo industrial da extração de celulose da madeira, que é submetido a um processo de purificação para retirada dos açúcares. No início da década de 1960, pesquisas no Japão e na Alemanha levaram ao desenvolvimento dos superplastificantes de segunda geração. Em sua composição principal, contêm sais condensados de formaldeído-sulfonatos de naftaleno e melamina (HARTMANN *et al.*, 2011).

A partir da década de 1990, surgiu uma nova geração de superplastificantes, isto é, os superplastificantes de terceira geração, também conhecidos como redutores de água de alto desempenho, pois podem reduzir a água da mistura em até 40%. Inclui poliacrilatos, policarboxilato e copolímeros à base de polietileno, de elevado peso molecular e com estrutura semelhante a um pente.

Conforme Jolicoeur e Simard (1998), o sucesso do uso de aditivos em diversas condições exige uma compreensão mínima dos conceitos básicos de química e interações partículas-aditivo. Dessa forma, a eficiência do aditivo superplastificante (dispersão) só poderá ser garantida quando houver moléculas suficientes para envolver completamente as superfícies das partículas cimentícias. Caso essa camada seja muito fina ou insuficiente, resultando em uma cobertura incompleta, as partículas serão capazes de flocular/reaglomerar (NEUBAUER *et al.*, 1998).

Como existe o controle da estrutura química básica dos superplastificantes, é possível manipular os comprimentos relativos das cadeias poliméricas centrais e laterais, como visto na Figura 8. A manipulação permite modificar o desempenho de acordo com as propriedades desejadas, tais como trabalhabilidade, retenção, coesão e a taxa de desenvolvimento de resistência (SCRIVENER, 2009).

Figura 8 – Ilustração esquemática de uma molécula de policarboxilato com estrutura tipo pente

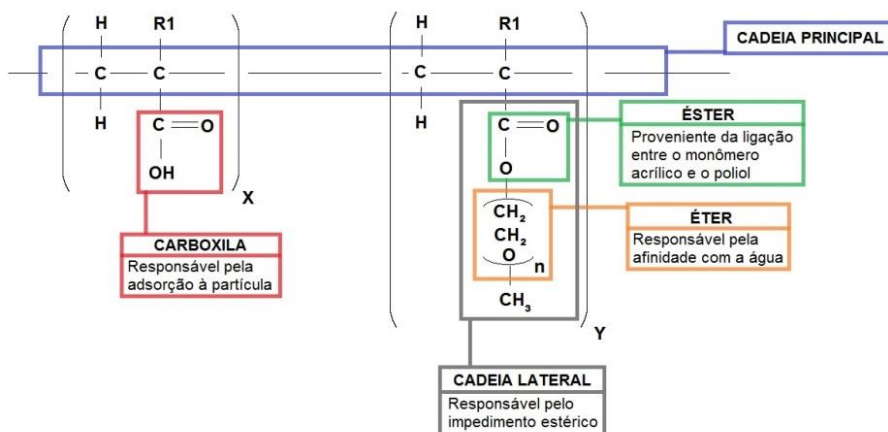


Fonte: Kjeldsen, Flatt, Bergström, 2006

Os policarboxilatos são polímeros de estrutura combinada, constituídos por cadeias hidrófilas em sua formulação. A cadeia principal é constituída pela polimerização do monômero ácido acrílico ou metacrílico, carregada negativamente pelos grupos carboxílicos presentes. Parte desse grupo funcional é esterificada por poliálcoois, que se constituem nas cadeias laterais de óxido de polietileno.

Na síntese do policarboxilato, objetivando determinado desempenho, são considerados o comprimento da cadeia principal, o comprimento da cadeia lateral e a relação molar entre as cargas da cadeia principal e o número de cadeias laterais. O comprimento da cadeia principal caracteriza o polímero pela massa molecular e capacidade de polidispersão (ROJAS; CINCOTTO, 2013). A sua unidade molecular é apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Unidade molecular de policarboxilato éster

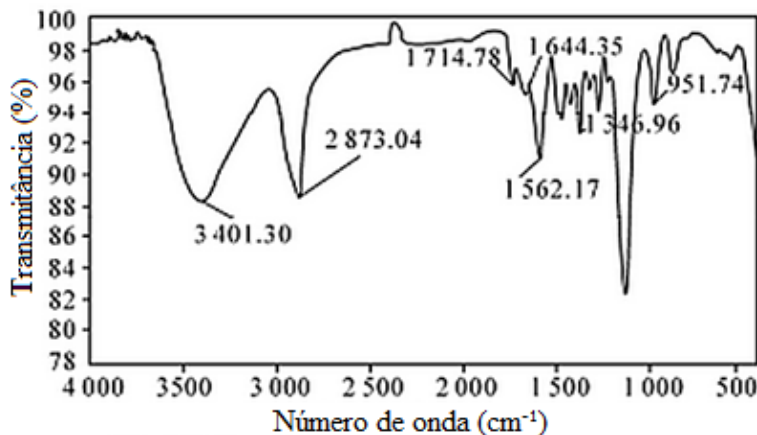


Fonte: Rojas; Cincotto, 2013; Ramachandran *et al.*, 1998

Para a caracterização química de um superplastificante, além da composição de sua unidade molecular, faz-se necessário identificar os grupos funcionais e aspectos estruturais relevantes para prever o comportamento dos compostos durante as aplicações. Para tanto, técnicas de espectroscopia podem ser aplicadas, como a espectroscopia no infravermelho (IV), que fornece uma “impressão digital” adequada das diferentes classes de compostos, (RAMACHANDRAN *et al.*, 1998). As curvas mostram a relação entre absorção e comprimento de onda, com picos em frequências que podem ser atribuídas a grupos químicos específicos, sendo, portanto, um método bastante útil de caracterização.

Um espectro característico de um aditivo de base policarboxilato é ilustrado na Figura 10, sendo que 1100 cm^{-1} é a banda característica de ligação éter, 1562 cm^{-1} é a vibração de alongamento dos grupos carboxílicos, 3401 cm^{-1} é a banda de adsorção característica do hidroxílico, 1346 cm^{-1} dos grupos sulfônicos (MA, 2010).

Figura 10 – Espectroscopia de IV para um aditivo de base policarboxilato

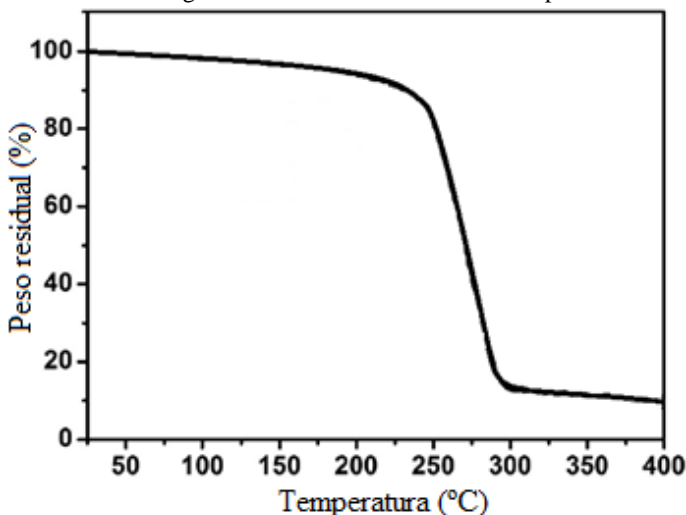


Fonte: Ma, 2010

A análise de superplastificantes não é simples, por ser um produto fabricado e que pode não ser puro. Técnicas, tais como o IV, são úteis, mas não o suficiente. Por isso, outras ferramentas são necessárias. Métodos de análise térmica são aplicados com sucesso para avaliar e estimar os diversos tipos de aditivos, bem como para fins de controle de qualidade.

Em uma análise termogravimétrica, verifica-se que a perda máxima de massa para o policarboxilato ocorre entre 250 a 300 °C, de acordo com estudo de Liu e colaboradores (2014), conforme ilustrado na Figura 11. Além disso, é normalmente esperado que os polímeros contendo grupos funcionais reativos (OH, NH_2 , COOR) exibirão uma estabilidade térmica mais baixa do que os produtos com baixa funcionalidade (RAMACHANDRAN *et al.*, 1998).

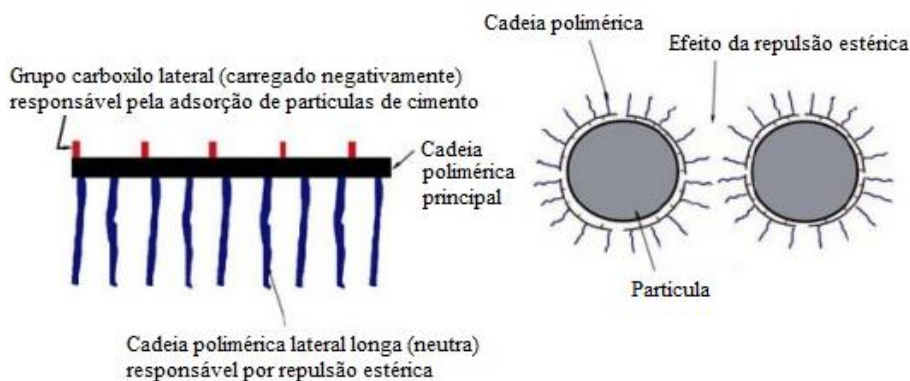
Figura 11 – Análise termogravimétrica de um aditivo de base policarboxilato



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, 2014

Os aditivos superplastificantes de base policarboxilato (SP) apresentam como mecanismo dominante de dispersão a repulsão estérica, uma espécie de barreira física de pequena extensão entre as partículas criadas a partir das cadeias longas de hidrocarbonetos (MEHTA; MONTEIRO, 2014), ilustrada pela Figura 12, a seguir.

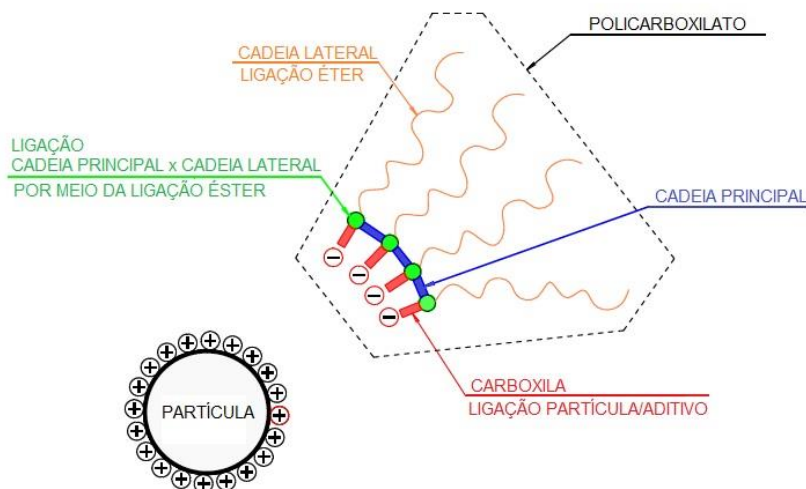
Figura 12 – Representação do aditivo policarboxilato e o efeito da repulsão estérica na dispersão das partículas



Fonte: Collepari, 2005

Para Collepari (2005), o mecanismo da dispersão estérica dos superplastificantes de base policarboxilato é favorecido pela presença das cadeias poliméricas laterais longas neutras. A presença de grupos carregados negativamente (aniônicos COO^-) confere certa repulsão eletrostática, sendo que esses grupos são responsáveis pela adsorção dos polímeros sobre a superfície das partículas (Figura 13). São atualmente os aditivos dispersantes mais eficazes encontrados.

Figura 13 – Forma de interação entre polímero e partícula (adsorção)



Fonte: Rojas; Cincotto, 2013

2.3.2. Interface com cargas elétricas

Quando entram em contato com uma solução aquosa, grande parte das substâncias adquire carga elétrica superficial. Segundo Shaw (1975), isso se deve a três mecanismos distintos, descritos a seguir:

(a) Ionização: a partícula adquire carga quando possui estruturas ionizáveis sobre a superfície, formando íons. Nesse caso, a ionização depende do pH da solução: as partículas geralmente assumem carga positiva em pH baixos (mais ácidos), e carga negativa em pH elevados (mais alcalinos).

(b) Adsorção de íons: uma carga superficial pode surgir em decorrência da adsorção desigual de íons de cargas de sinal oposto. Na

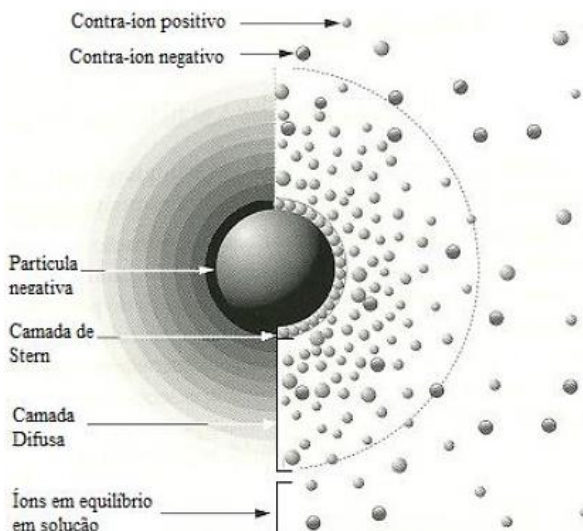
presença de íons de substâncias tensoativas, sua adsorção é que define a carga superficial das partículas.

(c) Dissolução de íons: substâncias iônicas podem apresentar dissolução desigual dos íons de cargas de sinal oposto.

De modo geral, partículas em contato com meios aquosos têm carga superficial negativa, pois cátions são mais hidrófilos e apresentam maior tendência a permanecer no meio, enquanto os ânions tendem a permanecer adsorvidos na superfície das partículas (SHAW, 1975).

A dupla camada elétrica pode ser vista como regiões distintas, uma interna (camada de Stern), com íons adsorvidos, e uma difusa, com os íons livres, distribuídos conforme influência das forças elétricas. Conforme Shaw (1975), o modelo de Gouy e Chapman descreve, de maneira adequada, a dupla camada elétrica. Ele afirma que as forças que mantêm os íons nas camadas diminuem com a distância, esquematizado na Figura 14. Nota-se, também, um plano que delimita as duas camadas, conhecido como plano de cisalhamento. A medida do potencial elétrico nesse local é o potencial zeta (ξ) (BATISTON, 2012).

Figura 14 – Esquema da concentração de íons próxima a uma partícula



Fonte: Zeta-meter Inc., 2015

O fator mais importante que influencia o potencial zeta é o pH da solução. O pH modifica a capacidade de ionização da partícula, bem

como a concentração de íons na solução, resultando em um comportamento típico de partículas em solução aquosa. O ponto de intersecção do pH, onde o potencial é zero, é chamado de ponto isoelétrico. Representa a solução mais instável, pois as cargas superficiais tendem à neutralidade, o que intensifica a floculação entre as partículas (ANDRADE, 2002).

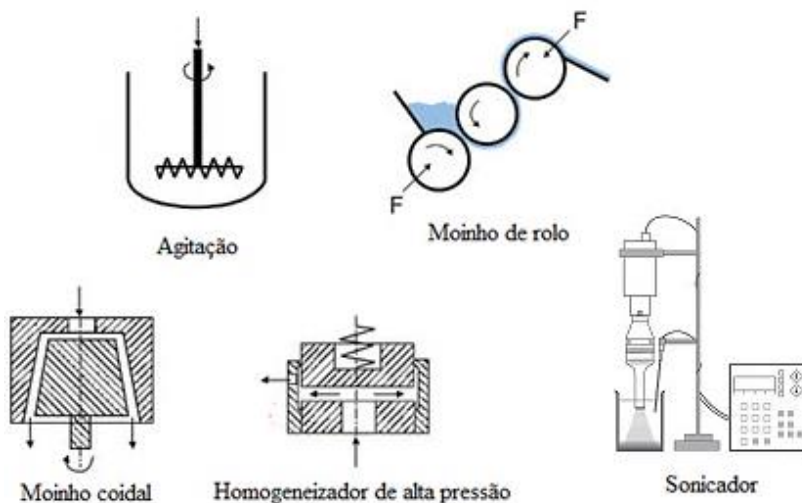
Através do potencial zeta, também é possível determinar a repulsão eletrostática das partículas. Contudo, diversos estudos apontam que soluções aquosas que contêm cimento e aditivo superplastificante de base acrílica produzem potencial zeta negligenciável (0,3-5 mV), quando comparado a um aditivo de base sulfonatada (23-28 mV) (COLLEPARDI, 2005). Sendo assim, é possível reafirmar que o mecanismo de dispersão das partículas cimentícias pelo aditivo SP ocorre através de sua repulsão estérica.

2.3.3. Métodos de dispersão

Dispersar partículas em meios líquidos é um requisito fundamental para garantir a qualidade final do produto. Especialmente na escala nanométrica, as forças de interação entre as partículas determinam o comportamento do sistema (MÜLLER *et al.*, 2004). A técnica de dispersão deve ser capaz de gerar intensidades de tensões que ultrapassem as forças de adesão interparticular. Entretanto, a elevada mobilidade das partículas pode conduzir à sua rápida reaglomeração, que pode ser evitada através de uma estabilização adequada.

Todos os métodos de dispersão resultam em um estado de tensões tridimensional, com tensões de compressão, tração e cisalhamento, responsáveis por liberar os pontos de contato entre as partículas. Alguns métodos de dispersão são ilustrados na Figura 15.

Figura 15 – Equipamentos/métodos de dispersão



Fonte: Adaptado de Müller *et al.*, 2004

Conforme a US-nano (2014), equipamentos tipo moinho, apesar de serem úteis em larga escala, são pouco eficientes, sendo que para chegar ao tamanho desejado pode demorar dias, e a forma como ele age pode danificar a estrutura das partículas. A agitação como forma de dispersão também é ineficiente para superar as forças de atração interparticular. Homogeneizador de alta pressão, apesar de ser bastante eficiente, pode alterar o arranjo das partículas e elevar a temperatura da solução. Dispersão por sonicação apresenta as mesmas características do homogeneizador, com a vantagem de ser um equipamento mais barato (US-NANO, 2014).

A dispersão por sonicação é a técnica de dispersão mais comum usada para nanomateriais em água (RAUSCH; ZHUANG; MÄDER, 2010; ROSSEL *et al.*, 2013; MENDOZA; SIERRA; TOBÓN, 2013). Consiste na utilização de energia ultrassônica para desaglomerar partículas. Como esse movimento não pode evitar a reaglomeração das partículas, a sonicação dos materiais geralmente requer o uso de estabilizante, visto que, por sua característica de elevada energia superficial, tendem a se reaglomerar naturalmente depois de dispersados.

É composto por um gerador elétrico ultrassônico, que alimenta um transdutor que converte o sinal elétrico em vibração mecânica através de uma sonda. A sonicação produz bolhas de cavitação que colapsam

rapidamente contra as suspensões de NTCs, agindo como forças de separação. A desaglomeração das nanopartículas ocorre em função da energia ultrassônica aplicada (BLANCH; LENEHEN; QUINTON, 2011).

De acordo com Poinot *et al.* (2013), o colapso das bolhas de cavitação ocorre perto do centro de gravidade dos polímeros. Sendo assim, a dispersão por sonicação não forma monômeros e não ocorrem reações secundárias. Além disso, uma diminuição exponencial dos pesos moleculares é observada com o tempo, antes de chegar a um valor mínimo constante. Essa taxa de degradação é dependente de muitos fatores experimentais, tais como a natureza do solvente, o volume de solução, a concentração do polímero e da temperatura.

As forças de cisalhamento, também geradas pela cavitação, destroem parcialmente os NTCs, quebrando-os em porções menores e reduzindo seu comprimento médio (HILDING *et al.*, 2003), além de poder apresentar defeitos em sua estrutura (KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010; ROSSEL *et al.*, 2013; SOBOLKINA *et al.*, 2010). A quebra em porções menores pode ser notada pela vasta gama de comprimentos observados (50 – 5000 nm) (SHUBA *et al.*, 2012).

Além disso, há relatos de que o aumento da temperatura da solução, neste caso com adição de aditivo dispersante de base policarboxilato, influencia no modo de ação do aditivo (GOŁASZEWSKI; SZWABOWSKI, 2004; PETIT; KHAYAT; WIRQUIN, 2009).

Outros resultados apontam pequena diferença na fluidez, falta de dispersão e reaglomeração dos nanomateriais, mesmo após serem submetidos à sonicação com incorporação de aditivos dispersantes (YAZDANBAKHSI *et al.*, 2010; MENDOZA; SIERRA; TOBÓN, 2013).

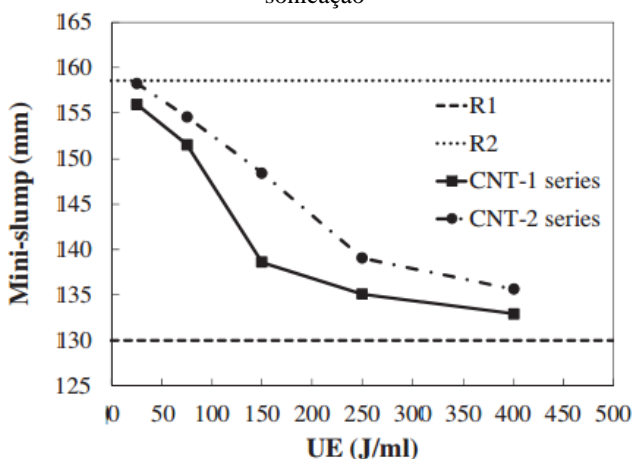
Collins, Lambert e Duan (2012) submeteram misturas de cimento Portland, com aditivo de base policarboxilato, à sonicação e mediram a fluidez da pasta por ensaio de *mini-slump*. Foram feitas pastas com relação água/cimento (a/c) de 0,35, com 0,8% de aditivo. A mistura submetida à sonicação por 12 minutos apresentou 136 mm de abertura após o *mini-slump*. Porém, a mistura que não passou por tratamento algum apresentou abertura de 124 mm. A mesma mistura com adição de NTC, após sonicação, apresentou 121 mm de abertura, mas quando não sonificada, 119 mm.

Zou *et al.* (2015) estudaram o comportamento de misturas de cimento Portland com diversos teores de aditivo superplastificante (SP) (0,55% m.c para R1 e 0,70% m.c para R2) e misturas de cimento com

adição de SP e de NTC (0,038% NCT e 0,85% SP para CNT-1 e 0,075% NCT e 1,15% SP para CNT-2), quando submetidos a variadas energias de sonicação (UE), conforme Figura 16. É possível notar que, sem dúvidas, a incorporação de aditivo SP melhora a trabalhabilidade das pastas cimentícias. Além disso, a trabalhabilidade permaneceu inalterada para as misturas R1 e R2, sob diversas UE, indicando que as quantidades de aditivo SP utilizadas para dispersar as partículas de cimento não foram afetadas pela sonicação.

Ainda sobre isso, vale ressaltar que o diâmetro de *mini-slump* das misturas com NTC diminui com o aumento da UE. Com a UE mais elevada, o aumento dos NTCs dispersos na pasta adsorve mais moléculas de SP e, conseqüentemente, menor quantidade de SP terá para interagir com as partículas de cimento, diminuindo, assim, a trabalhabilidade.

Figura 16 – Ensaio de mini-slump em pastas frescas em função da energia de sonicação

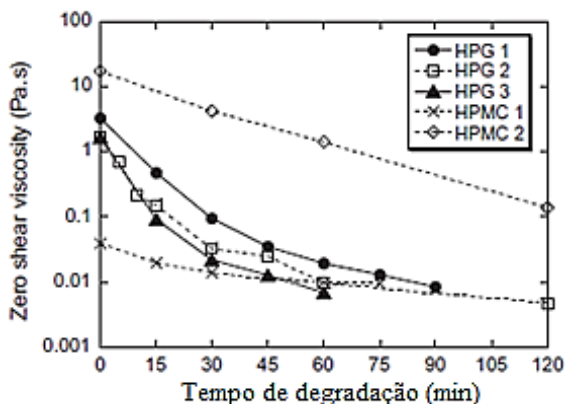


Fonte: Zou *et al.* (2015)

Poinot *et al.* (2013) estudaram a influência da dispersão por sonicação na degradação de aditivos de base polissacarídica (promotores de viscosidade). Foi possível constatar que esses aditivos apresentaram redução significativa no seu peso molecular após o tratamento ultrassônico e redução da viscosidade, quando incorporados em argamassas. A degradação pode ser observada através do gráfico que

relaciona viscosidade de cisalhamento zero (ZSV)¹ em função do tempo de sonicação (degradação), conforme Figura 17. Seja qual for o polímero (HPG1; HPG 2; HPG 3; HPMC 1; HPMC 2), a ZSV é significativamente reduzida como um resultado do tratamento com ultrassom. Sabe-se que a ZSV da solução de um polímero aumenta com o seu peso molecular (KANWAL *et al.*, 2000). Sendo assim, a redução na ZSV evidencia a despolimerização e a redução no peso molecular.

Figura 17 – Redução da viscosidade devido à degradação ultrassônica



Fonte: Poinot *et al.*, 2013

Os parâmetros adotados para a sonicação em algumas das pesquisas que envolvem dispersão por ultrassonicação e o uso de aditivo foram compilados na Tabela 1.

¹ A viscosidade de cisalhamento zero, ou *Zero Shear Viscosity* (ZSV), é o valor máximo do platô alcançado à medida que a tensão ou taxa de cisalhamento reduz. É também a viscosidade do material em repouso. Desta forma, em caso de dispersão, uma elevada ZSV pode desempenhar um papel importante na inibição da sedimentação.

Tabela 1 – Parâmetros de sonicação na literatura (continua)

Autores	Material sonicado	Teor de aditivo (% massa de cimento)	Amplitude	Tempo	Energia
Poinot et al., 2013	Água + aditivo	0,3%	50%	120 min	-
Metaxa et al., 2012	Água + aditivo + NTC	1,0%	50%	140 min ²	280.000 J
Abu Al-Rub; Ashour; Tyson, 2012	Água + aditivo + NTC	0,4%	70%	30min	141.522 J
Zou et al., 2015	Água + aditivo + NTC	até 1,2%	100%	0, 5, 8, 11 e 14 min ²	8.000, 24.000, 48.000, 80.000 e 128.000 J
Shah et al., 2010	Água + aditivo + NTC	-	-	140 min ²	280.000 J
Sobolkina et al., 2012	Água + aditivo + NTC	1,0%	70%	30, 150 e 210 min	-
Konsta-Gdoutos; Metaxa; Shah, 2010	Água + aditivo + NTC	até 1%	50%	140 min ²	280.000 J
Collins; Lambert; Duan, 2012	Água + aditivo + NTC	0,8%	-	12 min	108.000 J
Mendoza; Sierra; Tobón, 2013	Água + aditivo + NTC	1,0%	20%	360 min ²	170.000 J

Tabela 1 (continuação) – Parâmetros de sonicação na literatura

Autores	Material sonicado	Teor de aditivo (% massa de água)	Amplitude	Tempo	Energia
Chen et al., 2014	Água + aditivo + NTC	2,1%	100%	0, 5, 8, 11 e 14 min	8.000, 24.000, 48.000, 80.000 e 128.000 J ²
Blanch; Lenehen; Quinton, 2011	Água + aditivo + NTC	0,5%	20%	30, 60, 120, 180, 260 e 300 min	22.500 J
Rausch; Zhuang; Maeder, 2010	Água + aditivo + NTC	0,1%	-	100 min	-
Rastogi et al., 2008	Água + aditivo + NTC	1,0%	-	120 min	-

Além disso, os trabalhos de Poinot e colaboradores (2013), Abu Al-Rub, Ashour e Tyson (2012), Chen e colaboradores (2014), e Blanch, Lenehen e Quinton (2011) fornecem a frequência de trabalho do sonificador como em 20 kHz, e de Sobolkina e colaboradores (2012) de 40 a 50 kHz. Essa informação é relevante, uma vez que frequência de sonicação mais alta pode ser mais agressiva à solução sonicada.

Os relatos, em literaturas, de problemas de dispersão de nanomateriais, baixo desempenho de matrizes cimentícias e a ausência de informações e pesquisas que relacionem isoladamente a ação da sonicação em aditivos utilizados para dispersá-los deixam dúvida se, além das características intrínsecas dos nanomateriais (alta área superficial e hidrofobicidade), não há uma diminuição no desempenho do próprio aditivo. Sabe-se, por exemplo, que diversos métodos de dispersão são agressivos e capazes de esfoliar nanomateriais, como nanotubos de carbono.

² Informações obtidas diretamente do contato com os autores

O estudo proposto visa comparar o desempenho do aditivo de base policarboxilato quando submetido às diversas variáveis empregadas na dispersão (variação de amplitude e tempos de sonicação) com o aditivo sem ser submetido a nenhum tipo de tratamento (sem sonicação) na dispersão de pastas de cimento. Dessa forma, é possível identificar possíveis alterações no desempenho do polímero na estabilidade da dispersão de nanomateriais e na reologia de pastas cimentícias.

Propondo estudar o comportamento do aditivo policarboxilato isolado, quando submetido à sonicação, espera-se que isso atenda a uma lacuna na área de pesquisas em dispersão de nanomateriais, sobre a qual, até o presente momento, não se tem publicação a respeito.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

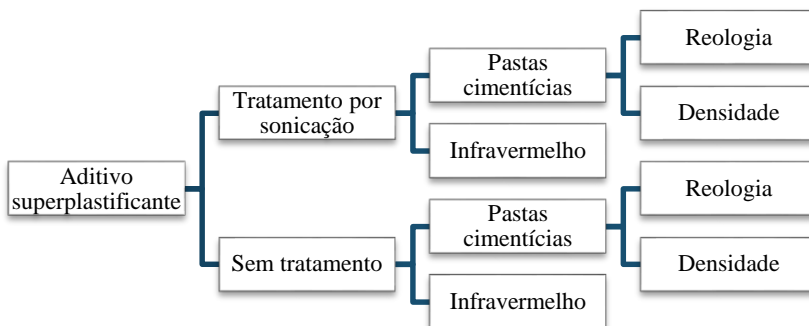
Neste capítulo, descrevem-se os materiais e métodos que foram utilizados no desenvolvimento do programa experimental. Esse programa foi dividido em três etapas: a primeira etapa, a ultracentrifugação do aditivo superplastificante de base policarboxilato para poder realizar uma pré-avaliação do próprio aditivo, através de análise térmica; a segunda etapa, a sensibilidade do infravermelho à diluição do aditivo em meio aquoso; a terceira etapa, constituída dos ensaios necessários para cumprir com a investigação do desempenho do aditivo.

O foco deste trabalho é avaliar o desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato (SP), após sofrer tratamento por ondas ultrassônicas, na reologia de pastas de cimento.

Para a avaliação do comportamento do aditivo, parte foi submetida à sonicação com parâmetros escolhidos, adaptados da literatura, e outra parte sem tratamento algum (sem sonicação). Com isso, foram elaborados dois tipos de pastas de cimento: (i) com aditivo SP submetido ao processo de sonicação; (ii) com o aditivo SP sem ser submetido ao processo. Dessa forma, possibilitou-se a avaliação do comportamento reológico de ambos os tipos, e comparados entre si. Por influenciar no comportamento reológico, a incorporação de ar através da densidade aparente também foi avaliada.

Além disso, as soluções com aditivo sonicado e não sonicado foram analisadas individualmente por espectroscopia por infravermelho, a fim de identificar possíveis alterações na molécula e, conseqüentemente, na estabilidade da dispersão. Um esquema dos ensaios para avaliação e comparação é mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma dos ensaios



3.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados na preparação das pastas foram cimento Portland e aditivo superplastificante de base policarboxilato. A descrição deles é dada a seguir.

3.1.1. Aditivo superplastificante

Foi utilizado aditivo superplastificante ADVA™ 567 de base policarboxilato, com teor de sólidos de 38% em massa, fornecido pela Empresa Grace Construction Products. Suas características, fornecidas pela própria empresa, estão na Tabela 2. Atende as especificações de aditivos químicos para concreto, de acordo com as normas da ABNT NBR 11768:2011 como SP II, e ASTM C 494: 2010, como aditivo “tipo F”.

Escolheu-se esse aditivo por ser o mais comum empregado em estudos em que se realiza tratamento por sonicação (por ser o mais eficiente na dispersão de partículas).

Tabela 2 – Características do aditivo SP de base policarboxilato

Propriedades	
Base Química	Policarboxilato
Estado físico	Líquido
Cor	Líquido âmbar
Solubilidade em água	Solúvel totalmente
Massa Específica	1,08 g/cm ³
pH	4 ± 1
Teor de sólidos	38,5% ± 1
Viscosidade	450 mPa.s

Fonte: Grace, 2015

3.1.2. Cimento

Foi empregado cimento CP-V ARI RS proveniente da Votorantim. Os dados extraídos do boletim fornecido pelo fabricante são mostrados na Tabela 3. Foi escolhido o cimento CP-V ARI RS por ser um cimento com hidratação mais rápida. Assim, seria mais viável avaliar a evolução reológica com o tempo.

Tabela 3 – Características do cimento CP-V ARI RS

Ensaio químicos				
Teores (%)				
	PF	MgO	SO ₃ para C ₃ A>8	RI
Limite de norma	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,5	N/A
Média	3,4	5,7	3,4	11,5
Desvio Padrão	0,2	0,2	0,3	2,0
Mín.	2,7	5,2	2,9	8,4
Máx.	3,7	5,9	3,8	15,9

Legenda: PF – perda ao fogo; RI – resíduo insolúvel

Ensaio físicos							
	Finura (%)		Blaine (cm ² /g)	Água de consist. (%)	Tempo de pega (min)		Expans. a quente (mm)
	#200	#325			Início	Fim	
Limite de norma	≤ 6,0	N/A	≥ 3000	N/A	≥ 60	≤ 600	≤ 5,0
Média	0,0	0,8	5012	30,4	207	269	0,4
Desvio Padrão	0,0	0,3	157	0,2	9	10	0,4
Mín.	0,0	0,2	4680	30,0	200	260	0,0
Máx.	0,1	1,4	5310	30,7	220	285	1,0

Ensaio mecânicos			
Resistência à compressão (MPa)			
	1 Dia	3 Dias	7 Dias
Limite de norma	≥ 11,0	≥ 24,0	≥ 34,0
Média	23,7	33,9	39,0
Desvio Padrão	1,1	1,6	1,4
Mín.	21,8	31,0	37,1
Máx.	25,7	36,4	41,1

Fonte: Votorantim Cimentos, 2015

Além disso, foi determinada a distribuição granulométrica do cimento CP-V ARI RS com o granulômetro a laser Microtrac, modelo S3500 (conforme Figura 19), disponível no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC) da UFSC. O ensaio foi realizado por via seca, com índice de refração de 1,81. Foram preparados três exemplares de cerca de 20 g, depositados sem adensamento nas calhas.

Figura 19 – Granulômetro a laser Microtrac S3500



3.1.3. Água

Foi utilizada água deionizada para a confecção das pastas de cimento e diluição do aditivo, com o intuito de evitar a influência ocasionada por íons, comprometendo os resultados dos ensaios nas pastas.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Primeira parte: caracterização do aditivo

Primeiramente, o aditivo superplastificante de base policarboxilato (SP) foi submetido à ultracentrifugação, já que se apresentava no estado líquido. Para a realização de uma análise termogravimétrica adequada, deveria apresentar-se o mais próximo do estado sólido. Para isso, determinada quantidade de aditivo SP foi diluída em parte igual de água e ultracentrifugada por 30 minutos a 60.000 rpm, em uma ultracentrífuga Beckman Coulter, modelo Optima L-90K, ilustrada na Figura 20,

disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

Figura 20 – Ultracentrifuga Beckman Coulter Optima L-90K



Fonte: Beckman Coulter, 2015

Feito isso, a parte concentrada de aditivo SP permaneceu por três semanas em uma estufa a vácuo, a 40 °C, a fim de retirar o excesso de água. A determinação da temperatura em 40 °C foi para não comprometer a análise termogravimétrica. Valores abaixo disso não foram capazes de retirar o excesso de água.

O aditivo SP foi submetido ao ensaio de variação de massa em função da temperatura e fluxo de calor por Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), a fim de identificar mudanças de fase que possam ocorrer entre 0 e 110 °C. Alterações nesse intervalo limitariam a temperatura de controle durante o tratamento por ultrassonicação. Para isso, foram realizados ensaios de TG com DSC na TA Instruments SDT Q600, apresentado na Figura 21, disponível no NANOTEC da UFSC.

Figura 21 – Equipamento de análise termogravimétrica - TA Instruments SDT Q600



Fonte: TA Instruments, 2015

Os ensaios foram realizados em uma faixa de temperatura de ensaio de 20 °C a 400 °C em uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, e com o uso do cadinho de platina. Com esse resultado definiu-se a temperatura máxima da solução.

3.2.2. Segunda parte: sensibilidade do FTIR à diluição do aditivo SP em meio aquoso

Visto que seriam feitos ensaios no espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), após a sonicação do aditivo SP em meio aquoso, foram ensaiadas diversas diluições do aditivo em água e avaliada a sensibilidade do equipamento para “captar” as bandas correspondentes do polímero.

A radiação de infravermelho faz parte do espectro eletromagnético entre as regiões de ondas visíveis e de micro-ondas. As moléculas absorvem radiações com frequência entre 10.000 e 100 cm^{-1} , que são convertidas em energia de vibração molecular. Através do ensaio de espectroscopia no IV, é possível obter o espectro resultante de várias vibrações rítmicas moleculares (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

O espectro é constituído de bandas, em que sua posição é dada em função do comprimento de onda (μm) ou do número de onda (cm^{-1}), proporcional à energia de vibração. A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância (T) — razão entre a potência radiante

transmitida através de uma amostra para a potência radiante incidente sobre a amostra — ou em absorbância (A) — logaritmo na base 10 do inverso da transmitância. Cada substância possui seu espectro de infravermelho correspondente, servindo para identificar um composto ou investigar a composição e alterações de uma amostra (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

O equipamento que foi utilizado é um espectrofotômetro modelo FT/IR-4200, com acessório de ATR (refletância total atenuada), indicado na Figura 22, o qual possui um cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe), fabricado pela Jasco, Inc. localizado no NANOTEC, na UFSC. As leituras dos espectros foram no intervalo de número de onda de 4000 a 550 cm^{-1} . Para cada solução foram feitas duas verificações de espectros de FTIR, as quais apresentavam praticamente nenhuma variação entre si. Os espectros foram tratados com o uso do *software* KnowItAll® Informatics Systems, da Bio-Rad Laboratories, Inc.

Para a análise de amostras líquidas, colocou-se uma gota da amostra que já era o suficiente para cobrir todo o cristal de ZnSe .

Figura 22 – (a) Equipamento de FTIR com (b) acessório ATR



Fonte: Jasco, 2015

Vale lembrar que as regiões próximas a 2350 cm^{-1} e a 670 cm^{-1} são características do gás carbônico presente no ar atmosférico, já que as análises não foram realizadas em atmosfera inerte e, desta forma, foram atenuadas com o próprio *software* KnowItAll® Informatics Systems durante as análises.

Nessa etapa, fez-se o espectro de FTIR do aditivo SP na sua forma concentrada, isto é, a mesma amostra que fora utilizada para o ensaio de TG (seco em estufa), e comparado com o aditivo em sua forma “original”,

isto é, a solução fornecida pelo fabricante, com 38% em massa de sólidos, conforme indicação do fabricante.

Para a análise da sensibilidade do equipamento, foram elaboradas soluções, com 68%, 52%, 42%, 35%, 21%, 10%, 5%, 2% e 1%, em massa de aditivo diluído em água deionizada e comparadas com espectro da água deionizada e do aditivo na sua solução “original”.

Considerando-se a possibilidade de não captar variações da molécula do aditivo policarboxilato submetido à sonicação pelo espectrofotômetro IV, por causa da presença da água, adotou-se, como procedimento para ensaio, sonicar o aditivo SP em sua concentração fornecida pelo fabricante (“original”) e, com isso, submetê-lo à ultracentrifugação por 30 minutos, a 60.000 rpm, na mesma centrífuga utilizada anteriormente, e, então, o precipitado submetido ao ensaio utilizando a técnica de infravermelho.

3.2.3. Terceira parte: desempenho do aditivo em pastas de cimento

A terceira etapa do programa experimental consistiu nos ensaios de avaliação do desempenho do aditivo SP, submetido ao tratamento ultrassônico na reologia de pastas cimentícias. Para isso, foram definidos parâmetros de sonicação em conformidade com a literatura atual, foram feitas as análises dos espectros de FTIR e verificadas as respostas reológicas de pastas cimentícias.

3.2.3.1. Parâmetros de sonicação

Com base na bibliografia consultada (ZOU *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2014; POINOT *et al.*, 2013; METAXA *et al.*, 2012; ABU AL-RUB; ASHOUR; TYSON, 2012; COLLINS; LAMBERT; DUAN, 2012; KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010; MENDOZA; SIERRA; TOBÓN, 2013), foram delimitados os parâmetros para a realização do tratamento por sonicação do aditivo SP. O sonicador utilizado foi o Vibra-Cell 750 Watts, com processador ultrassônico, Série VCX e frequência de 20 kHz, fabricado pela Sonics & Materials Inc., ilustrado na Figura 23, e localizado no NANOTEC da UFSC. A sonda utilizada foi a de 13 mm (½”) de diâmetro e 136 de comprimento, com a ponta sólida e capaz de tratar por sonicação até 250 ml de solução, fornecendo uma amplitude de 114 µm (com o controle de amplitude selecionado em 100%), ficando submersa a 25 mm na solução durante o ensaio.

O béquer utilizado tinha capacidade para 250 ml, com dimensões de 6,1 cm de diâmetro e 9,6 cm de altura. O volume sonicado foi de 150 ml.

O equipamento operou de forma contínua durante o tempo estipulado e com o monitoramento de temperatura do próprio equipamento (termopar).

Figura 23 – Sonicador Vibra-Cell VCX 750



Fonte: Sonics, 2015

A fonte de alimentação do equipamento converte tensão da rede elétrica em energia elétrica de alta frequência. Essa energia elétrica de alta frequência é transmitida para o transdutor piezoelétrico dentro do conversor, onde é alterada para vibrações mecânicas. As vibrações do conversor são intensificadas pela sonda, criando ondas de pressão no líquido. Essa ação forma milhões de bolhas microscópicas (cavidades), que se expandem durante o percurso de pressão negativa e implodem violentamente durante percurso de pressão positiva. Esse fenômeno, designado por cavitação, cria milhões de ondas de choque no líquido, bem como pressões e temperaturas elevadas nos locais de implosão. Embora o colapso de cada bolha dure apenas alguns microssegundos, o efeito cumulativo provoca níveis extremamente altos de energia liberada no líquido (SONICS, 2015).

A quantidade de energia transferida para a sonda depende dos parâmetros de amplitude, temperatura, viscosidade e volume da amostra. Sendo assim, foram estipuladas três amplitudes diferentes, e as leituras

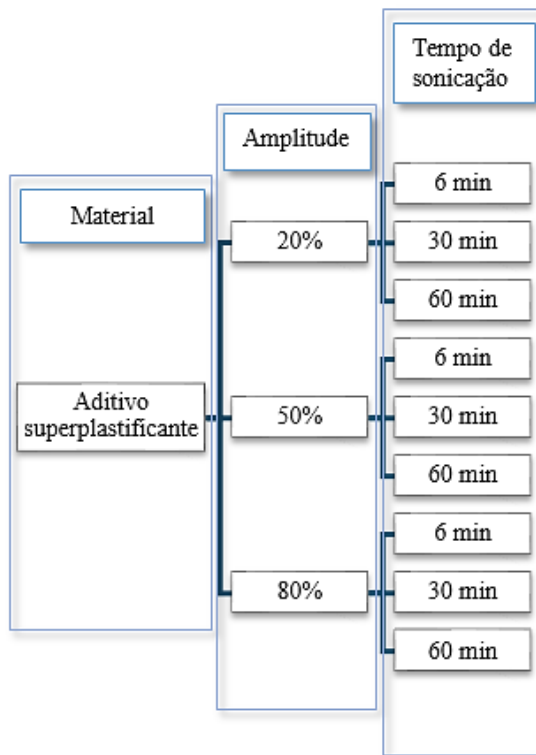
das energias acumuladas, fornecidas pelo próprio equipamento, foram feitas em três tempos distintos.

Os parâmetros foram definidos baseando-se na literatura levantada, apresentada na Tabela 1, na página 59. Blanch, Lenehen e Quinton (2011) e Mendoza, Sierra e Tobón (2013) definiram como 20% a amplitude de sonicação. Já os trabalhos de Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) Metaxa e colaboradores (2012) e Poinot e colaboradores (2013) utilizaram amplitude de 50% para dispersar nanomateriais. Abu Al-Rub, Ashour e Tyson (2012), Zou e colaboradores (2015), Sobolkina e colaboradores (2012) e Chen e colaboradores (2014) utilizaram valores acima de 70% de amplitude em suas pesquisas para dispersão de nanomateriais. Contudo, não foi identificada nenhuma publicação que relacionasse desempenho de dispersão com variação de amplitude. Dessa forma, definiu-se 20%, 50% e 80% como as três amplitudes para a investigação na presente pesquisa, que abrangeriam a maior parte dos estudos realizados.

O tempo de sonicação utilizado nas pesquisas da literatura levantada é bastante variável (5 a 360 minutos). Contudo, Sobolkina e colaboradores (2010) afirmam haver pouca variação na dispersão de NTC quando o tempo de sonicação aumenta de 30 minutos para 210 minutos. Como há relatos de degradação de nanomateriais quando dispersos por sonicação e que o dano aumenta com o aumento do tempo de duração da sonicação, vale ressaltar que se evitam tempos longos de sonicação (ROSSEL *et al.*, 2013; SOBOLKINA *et al.*, 2010). Sendo assim, adotou-se como tempos de duração de sonicação de 6, 30 e 60 minutos.

As amostras de SP foram sonicadas em sua forma “original”. Ao todo, foram submetidos ao ensaio de espectroscopia de IV e elaboração de pastas cimentícias para a análise da reologia, aditivos SP com nove tipos de pré-tratamento por sonicação, esquematizados na Figura 24.

Figura 24 – Esquema dos parâmetros escolhidos para a sonicação do aditivo SP



3.2.3.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

Feito o tratamento da solução por sonicação, todas as amostras foram ultracentrifugadas nos mesmos parâmetros anteriores (60.000 rpm por 30 minutos) para serem ensaiadas à espectroscopia no infravermelho (IV).

Gotas de cada solução de, aproximadamente, 0,01 g foram submetidas à espectroscopia na região do infravermelho, no espectrômetro infravermelho FT/IR-42000 da marca Jasco, com acessório ATR, o mesmo equipamento utilizado no item 3.2.2, a fim de identificar e comparar os espectros (mudanças na estrutura molecular dos polímeros).

Os espectros foram tratados com o uso do *software* KnowItAll® Informatics Systems, da Bio-Rad Laboratories, Inc. As bandas

características do gás carbônico presente no ar atmosférico (regiões próximas a 2350 cm^{-1} e a 670 cm^{-1}) foram atenuadas com o mesmo *software* durante as análises.

3.2.3.3. Definição da relação água/cimento e teor de aditivo SP nas pastas

Para realização dos ensaios em pastas de cimento, foi necessário definir a relação água/cimento (a/c) mais adequada, bem como o teor de aditivo para o estudo, visto que a literatura traz valores de relações a/c e teores de aditivos sem discriminar as escolhas. Para tanto, foram feitas misturas com diversas relações a/c e teores de aditivo e verificado a sua tensão de escoamento através da medida da abertura média de espalhamento pelo método do *mini-slump*. O método do *mini-slump* consistiu na utilização de um pequeno molde tronco-cônico que foi preenchido com um volume de pasta constante. Após o tempo de cinco segundos, o molde foi removido e o material, por ação do seu próprio peso, escoou até que se atingisse o estado de equilíbrio estável, e o escoamento cessou. Mediram-se dois diâmetros ortogonais, cujo resultado é o valor da abertura média, relacionada ao parâmetro reológico de tensão de escoamento do material.

O amassamento das misturas foi realizado em agitador mecânico da marca Tedomix Ind. e Com. Ltda, modelo ML-03, cujo motor elétrico suporta uma rotação de 1760 rpm, possui potência de 0,75 HP, capacidade de até dois litros, com haste tipo *cawles* de fluxo axial e seis cm de diâmetro.

Como procedimento de mistura, aproximadamente 2/3 da solução eram adicionados ao pó de cimento e feita homogeneização por 120 segundos. Após isso, o restante da solução era adicionada, e uma nova homogeneização era realizada por 120 segundos. O volume total a ser misturado foi de aproximadamente 200 ml, sendo utilizados 1,5 ml para cada amostra do ensaio de reologia e o restante para a densidade. A frequência de agitação, nesta etapa, foi de 20 Hz, equivalente a 586 rpm.

Os aditivos que sofreram o pré-tratamento de sonicação, e que foram utilizados para elaboração das pastas, tiveram sua massa específica corrigida com o uso de um picnômetro, considerando a perda de água por evaporação devido ao aumento de temperatura durante a sonicação.

3.2.3.4. Densidade aparente no estado fresco

A densidade aparente no estado fresco foi monitorada através do preenchimento, com a pasta, de um recipiente com volume conhecido,

após o término da mistura (aproximadamente 1 minuto). O conjunto, então, fora pesado e, com isso, descontava-se a massa do recipiente, indicando, desta forma, uma possível incorporação de ar.

A densidade é a relação entre a massa do material e o volume que ele ocupa, dado em g/cm³ e escrito pela Equação 13, onde m_2 é o peso do recipiente preenchido com o material (g); m_1 é o peso do recipiente vazio (g); e V é o volume do recipiente (cm³). O recipiente utilizado tinha volume conhecido de 100 ml.

$$d = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad \text{Equação 13}$$

3.2.3.5. Reometria

O ensaio de reologia foi realizado em um reômetro rotacional de placas paralelas, da marca Thermo Scientific, modelo Haake Mars III, com torque máximo de 200 N.mm e velocidade de rotação máxima de 1500 rpm, conforme Figura 25, localizado no NANOTEC da UFSC.

Algumas das pastas foram testadas com outras geometrias, a fim de identificar qual seria a mais adequada para a avaliação do comportamento reológico. A geometria que melhor conseguiu descrever o comportamento foi das placas paralelas com superfície ranhurada. A superfície ranhurada foi escolhida a fim de evitar o deslizamento da amostra na superfície das placas. No caso das amostras ensaiadas com cilindros concêntricos, cilindro concêntrico aletado (vane) e placas paralelas lisas com a placa superior cônica, a pasta era desestruturada pela geometria que, muitas vezes, não era capaz de captar as variações da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento, ocorrendo o efeito de escorregamento.

Figura 25 – (a) Reômetro rotacional Haake Mars III (b) placas paralelas: geometria utilizada na reologia das pastas de cimento



(a)

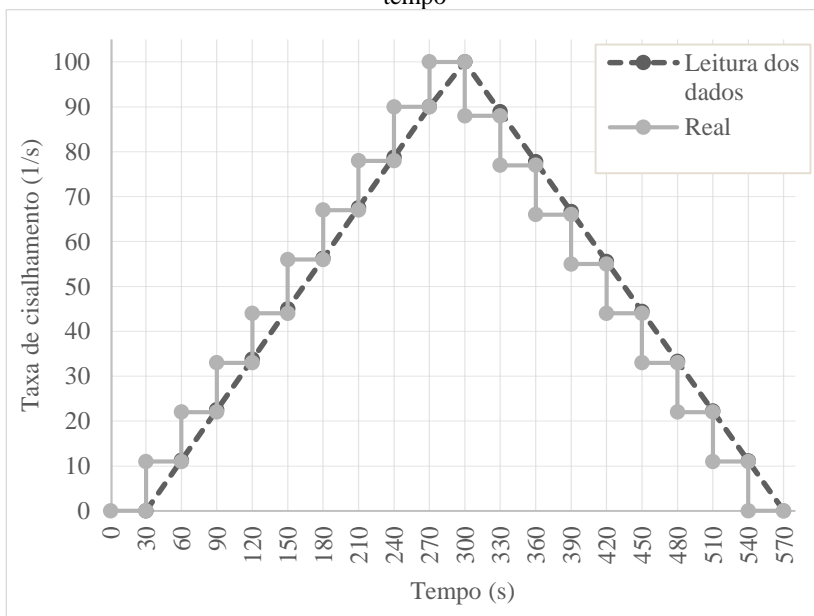


(b)

Fonte: Thermo Scientific, 2015

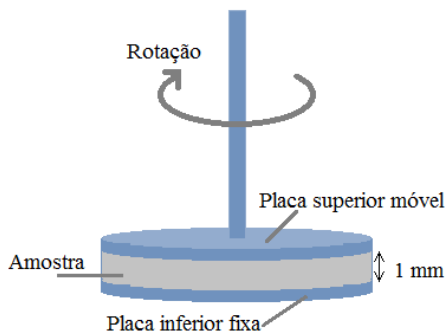
As análises reológicas foram obtidas com variação da taxa de deformação de 0 a 100 s^{-1} (curva ascendente) e, imediatamente depois, de 100 a 0 s^{-1} (curva descendente), com um tempo de cinco minutos para cada curva. Os patamares escolhidos para evolução das curvas foram de 10 em 10 s^{-1} com tempo de estabilização de 30 s para cada patamar, esquematizado na Figura 26.

Figura 26 – Gráfico da taxa de cisalhamento aplicada nos ensaios em função do tempo



Os ciclos de cisalhamento foram realizados em tempos pré-definidos de 5, 30 e 60 minutos (após o primeiro contato do cimento com a água), utilizando-se uma amostra para cada tempo. Foi utilizado aproximadamente 1,5 ml de amostra na placa. Um esquema é ilustrado pela Figura 27.

Figura 27 – Ilustração esquemática da geometria utilizada para o ensaio de reologia - placas paralelas



Em todas as medições, a viscosidade plástica e a tensão de escoamento foram obtidas a partir da curva descendente, pois a curva ascendente mostra um comportamento mais irregular, devido à reestruturação durante o período de repouso.

As medidas foram feitas em temperatura de $23,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$, controladas através de um banho termostático acoplado ao equipamento. O modelo utilizado para tratar do comportamento reológico matematicamente foi o modelo de Herschel-Bulkley, já que, para a grande maioria dos casos, o modelo de Bingham fornecia valores negativos para a tensão de escoamento, de forma semelhante ao exposto por Repette e colaboradores (2010). Sendo assim, a tensão de escoamento foi calculada a partir da regressão da curva pelo modelo de Herschel-Bulkley, através da Equação 9.

$$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad \text{Equação 9}$$

Com isso, seguindo o modelo de Bingham modificado, proposto por De Larrard, Ferraris e Sedran (1998), a viscosidade foi calculada de acordo com a Equação 10 e também empregando os parâmetros obtidos por regressão no modelo de Herschel-Bulkley, a mesma maneira adotada por Repette e colaboradores (2010).

$$\mu' = \frac{3.k}{n+2} \dot{\gamma}_{max}^{n-1} \quad \text{Equação 10}$$

O valor de $\dot{\gamma}_{max}$ (taxa máxima de cisalhamento alcançada durante o ensaio de reologia) foi de 100 s^{-1} . Através do ensaio, foi possível identificar a influência do pré-tratamento do aditivo superplastificante de base policarboxilato quando submetido à sonicação no desempenho reológico de pastas cimentícias, bem como comparar os resultados e fazer constatações a respeito das alterações obtidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são discutidos os resultados obtidos no programa experimental, isto é, as respostas obtidas da caracterização dos materiais, o efeito da diluição do aditivo na elaboração do espectro de FTIR e a comparação entre os espectros infravermelhos do aditivo sem tratamento por sonicação e dos aditivos sonicados. Também é realizada a comparação entre respostas reológicas das pastas cimentícias elaboradas com esses aditivos.

Para poder comparar o efeito da sonicação na molécula do policarboxilato, a energia acumulada pelas ondas ultrassônicas na solução foi monitorada, bem como a evolução da temperatura, as quais estão apresentadas na Tabela 4 e Figura 28. Durante os 10 minutos iniciais, percebeu-se uma rápida elevação da temperatura e que, após isso, permanece praticamente constante.

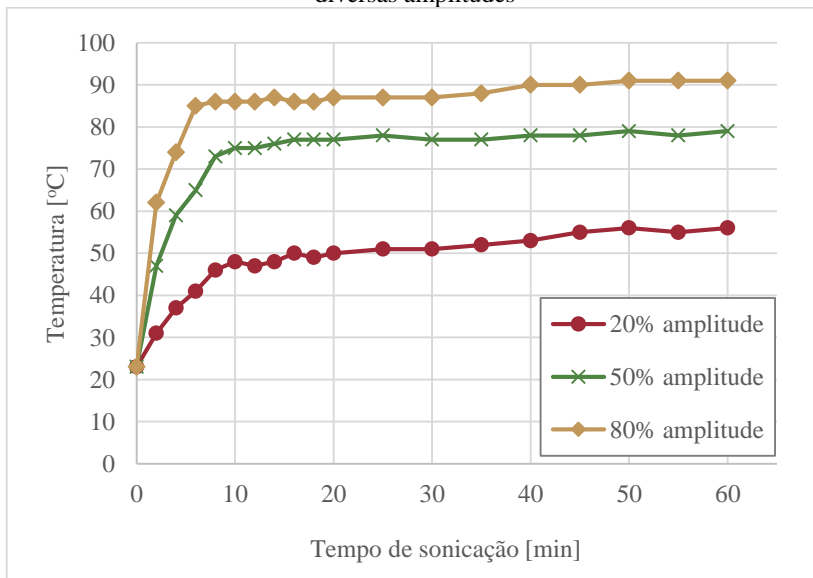
Tabela 4 – Energia acumulada e temperatura máxima de cada solução nos diversos tempos de sonicação e diferentes amplitudes

Sonicação com 20% de amplitude	Tempo	Energia acumulada	Temp. máxima
	6 min	6 800 J	41° C
	30 min	20 700 J	51° C
	60 min	42 400 J	56° C

Sonicação com 50% de amplitude	Tempo	Energia acumulada	Temp. máxima
	6 min	24 000 J	65° C
	30 min	80 000 J	77° C
	60 min	150 200 J	79° C

Sonicação com 80% de amplitude	Tempo	Energia acumulada	Temp. máxima
	6 minutos	42 000 J	85° C
	30 minutos	128 000 J	87° C
	60 minutos	253 000 J	91° C

Figura 28 – Evolução da temperatura em função do tempo de sonicação para as diversas amplitudes



Além disso, o pH das diferentes soluções sonicadas foi verificado com o uso de papel de tornassol, pH-Fix 0-14 Macherey-Nagel. Primeiramente, a solução esfriou até atingir a temperatura indicada pelo fabricante para realização da leitura (10-30° C), controlado pelo próprio termopar acoplado ao sonicador. Então, a tira foi imersa na solução, por 15 minutos, para, assim, ser comparada com a própria escala fornecida pelo fabricante. Constatou-se que não houve alteração do pH da solução, que se manteve em 4, aproximadamente, em concordância com o valor fornecido pelo fabricante.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1. Caracterização do cimento

Através da granulometria a laser, foi determinada a distribuição granulométrica do cimento CP-V ARI RS utilizado na pesquisa. O resultado da granulometria é exposto no gráfico da Figura 29 e da Figura 30, representando a média aritmética das três amostras.

O ensaio foi realizado por via seca, com índice de refração de 1,81. Foram preparados três exemplares de cerca de 20 g, depositado sem adensamento nas calhas.

Figura 29 – Granulometria do CP-V ARI RS - número acumulativo de partículas em função do tamanho da partícula

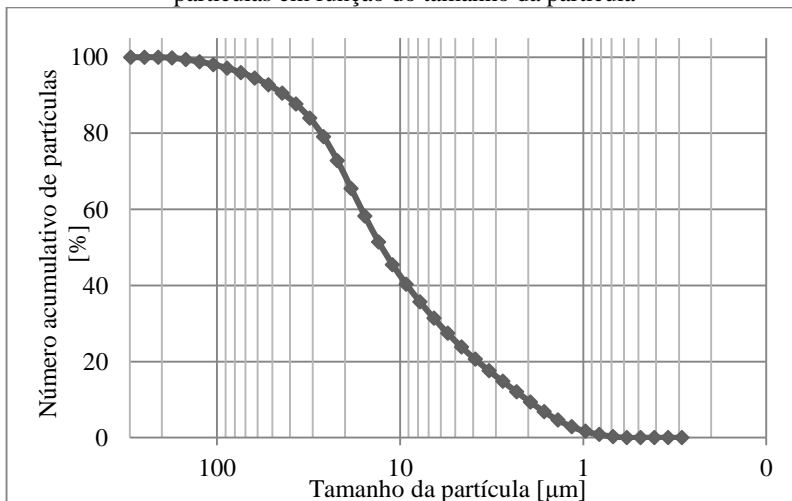
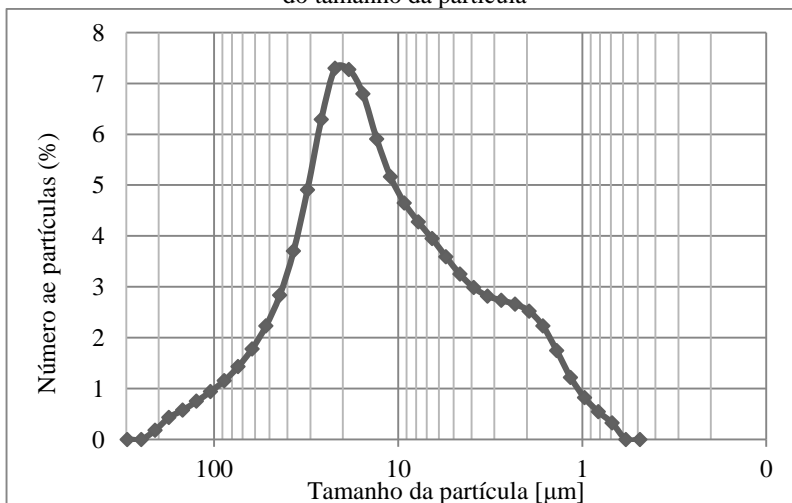


Figura 30 – Granulometria do CP-V ARI RS - número de partículas em função do tamanho da partícula

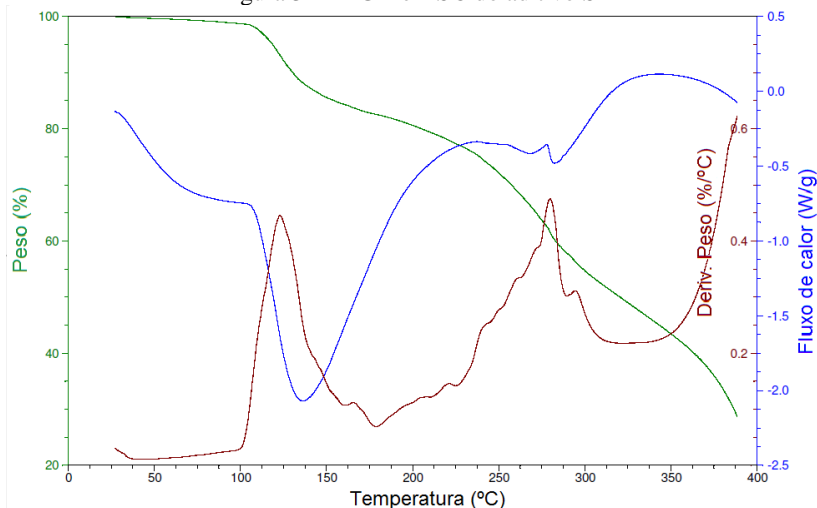


Observa-se, através da Figura 30, que o tamanho da partícula de cimento tem uma boa distribuição, somente com destaque para um pico. Essa uniformidade pode descartar a influência da variação dos tamanhos das partículas na resposta reológica das pastas cimentícias.

4.1.2. Caracterização do aditivo superplastificante

A partir da realização do ensaio de variação de massa em função da temperatura e fluxo de calor por TG e DSC, identificaram-se as mudanças que ocorreram no aditivo de base policarboxilato na faixa de temperatura de ensaio de 20° C a 400° C. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20° C/min, e cadinho de platina. O resultado obtido revela que não há perda significativa de massa até 110° C (a perda registrada é, provavelmente, da água da própria solução) nem alterações de fase, o que é ilustrado na Figura 31.

Figura 31 – TGA e DSC do aditivo SP



Com esse resultado definiu-se a temperatura máxima da solução, quando realizado o tratamento por sonicação, de 99° C, limite do próprio equipamento. Contudo, deve-se observar que a dispersão por sonicação ocorre através da geração de bolhas de cavitação que crescem e implodem em pontos localizados. Após o colapso, cada bolha pode agir como um *hot spot*, capaz de gerar energia e aumentar a temperatura e a pressão em cerca de 5000 °C e 500 atm, respectivamente. As bolhas formadas têm

um tempo de vida de alguns microssegundos, além de ter uma taxa de arrefecimento de 10^{11} °C/s (SUSLICK *et al.*, 1999; GEDANKEN, 2004; CHOWDHURY; VIRARAGHAVAN, 2009). Sendo assim, não se pode descartar a possibilidade de haver degradação da molécula em função das altas temperaturas atingidas pontualmente. O aumento de temperatura e pressão pontuais não foram medidos.

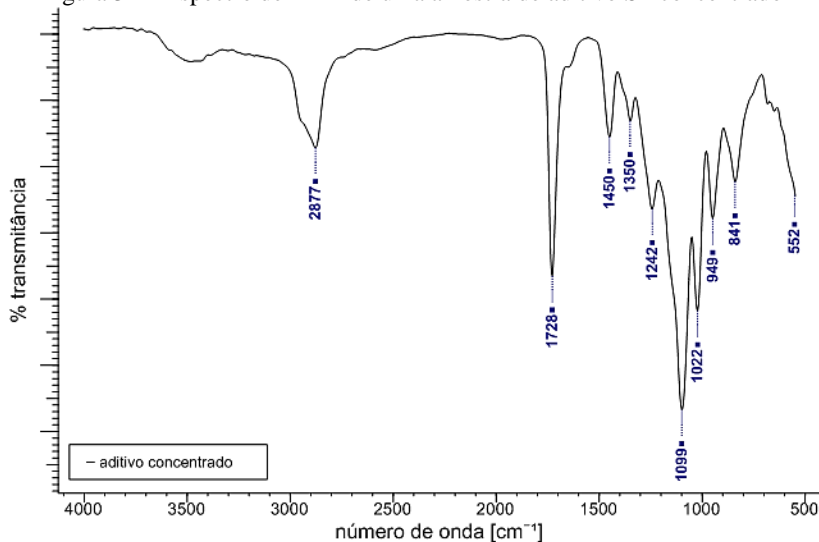
4.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os resultados obtidos através da espectroscopia no infravermelho são de caráter qualitativo, pois o próprio ensaio não permite a avaliação quantitativa dos grupos químicos. Para cada solução foram feitas duas verificações de espectros. Os espectros foram tratados com o uso do *software* KnowItAll® Informatics Systems, da Bio-Rad Laboratories, Inc., e normalizados pela banda característica da ligação C=O (1728 cm^{-1}) por ser uma ligação dupla, e que, por consequência, mais difícil de apresentar alterações devido às ondas ultrassônicas

4.2.1. Sensibilidade do FTIR à diluição do aditivo SP em meio aquoso

Primeiramente, fez-se o espectro de FTIR do aditivo SP na sua forma concentrada, isto é, a mesma amostra que foi utilizada para o ensaio de TG (seco em estufa). O espectro resultante é apresentado na Figura 32.

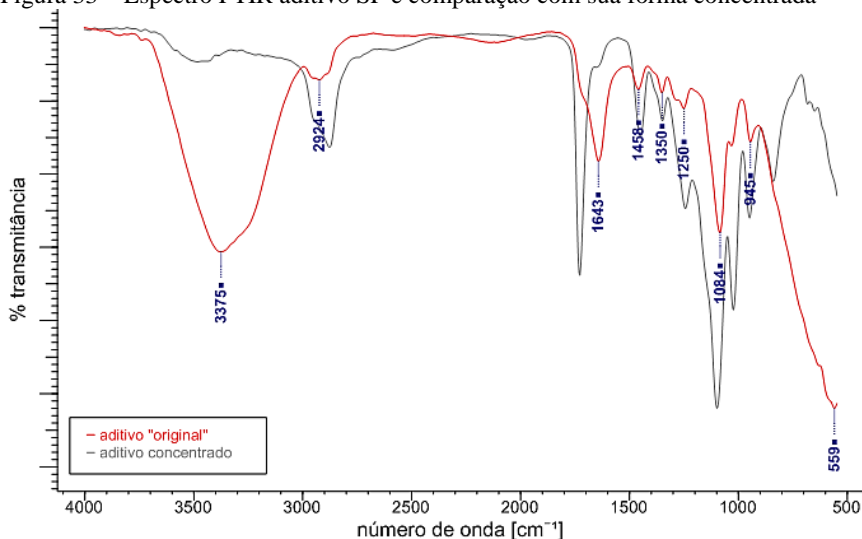
Figura 32 – Espectro de FTIR de uma amostra de aditivo SP concentrado



Nesta mesma Figura 32, é possível identificar as bandas características do espectro do aditivo SP, conforme Saraya e Bakr (2011), Ma e colaboradores (2013) e Pizzolatti (2012). Sendo assim, o estiramento da ligação C-H na banda em 2877 cm^{-1} e o estiramento da carbonila C=O de um ácido carboxílico aparece na banda intensa 1732 cm^{-1} . O estiramento C-O do éster aparece na região 1100 cm^{-1} . Em 1346 cm^{-1} podem-se caracterizar os grupos sulfônicos (MA, 2010). Vale lembrar que as regiões próximas a 2350 cm^{-1} e a 670 cm^{-1} são características do gás carbônico presente no ar atmosférico, já que as análises não foram realizadas em atmosfera inerte. Dessa forma, foram atenuadas com o próprio *software* KnowItAll® Informatics Systems durante as análises.

Seguindo com o estudo, ensaiou-se o aditivo em sua forma “original”, isto é, a solução em que é fornecido pela empresa, com 38% em massa de sólidos, conforme indicação do fabricante, para poder comparar com o espectro do aditivo SP concentrado, conforme Figura 33.

Figura 33 – Espectro FTIR aditivo SP e comparação com sua forma concentrada



Neste caso, percebe-se a banda referente à água, onde o aditivo SP está diluído, pelo surgimento da banda característica do estiramento O-H do ácido carboxílico entre 3383 cm^{-1} (característica da água ou da adsorção característica do ácido hidroxílico).

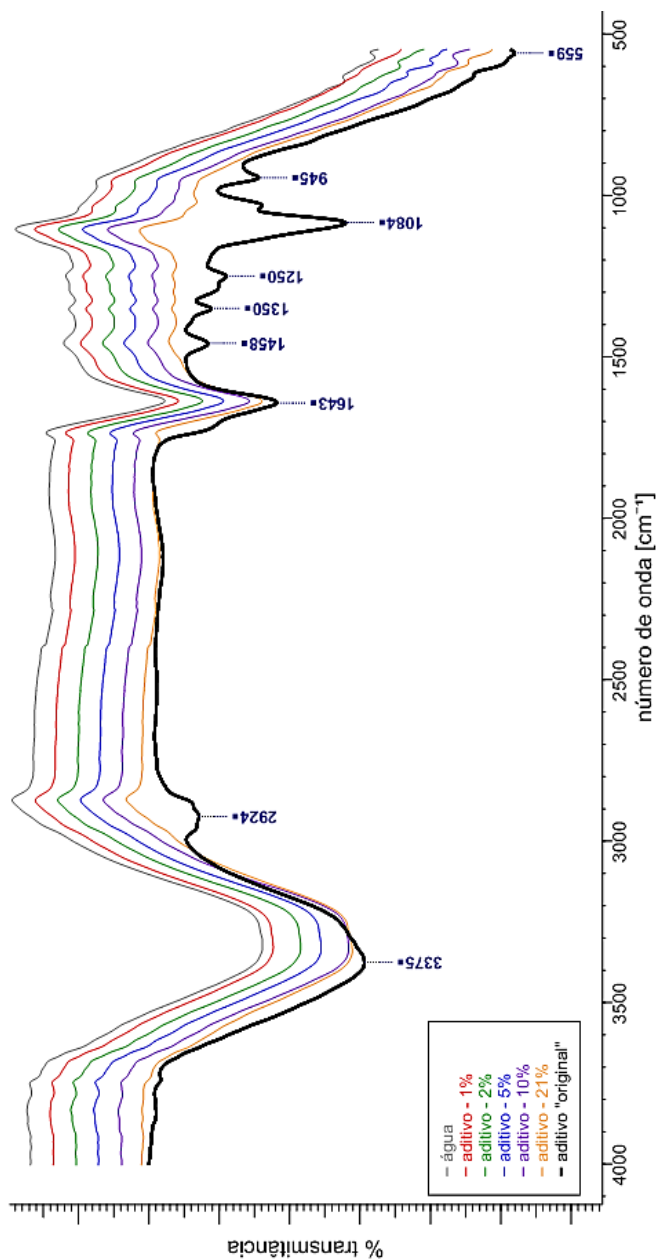
Para a análise da sensibilidade do equipamento, foram elaboradas soluções com 68%, 52%, 42%, 35%, 21%, 10%, 5%, 2% e 1% em massa de aditivo diluído em água deionizada e comparadas com espectro da água deionizada e do aditivo na sua solução “original”. A Tabela 5 mostra as quantidades de aditivo SP e água utilizados na elaboração das soluções.

Percebe-se, através das comparações dos espectros, que concentrações de aditivo na solução abaixo de 35% tornam a análise imprecisa, já que os espectros das diluições são muito semelhantes entre si e semelhantes com o da água, desaparecendo com as bandas características do aditivo SP, conforme ilustra o gráfico da Figura 34.

Tabela 5 – Quantidade de aditivo e quantidade de água utilizado para verificação da sensibilidade do equipamento de FTIR

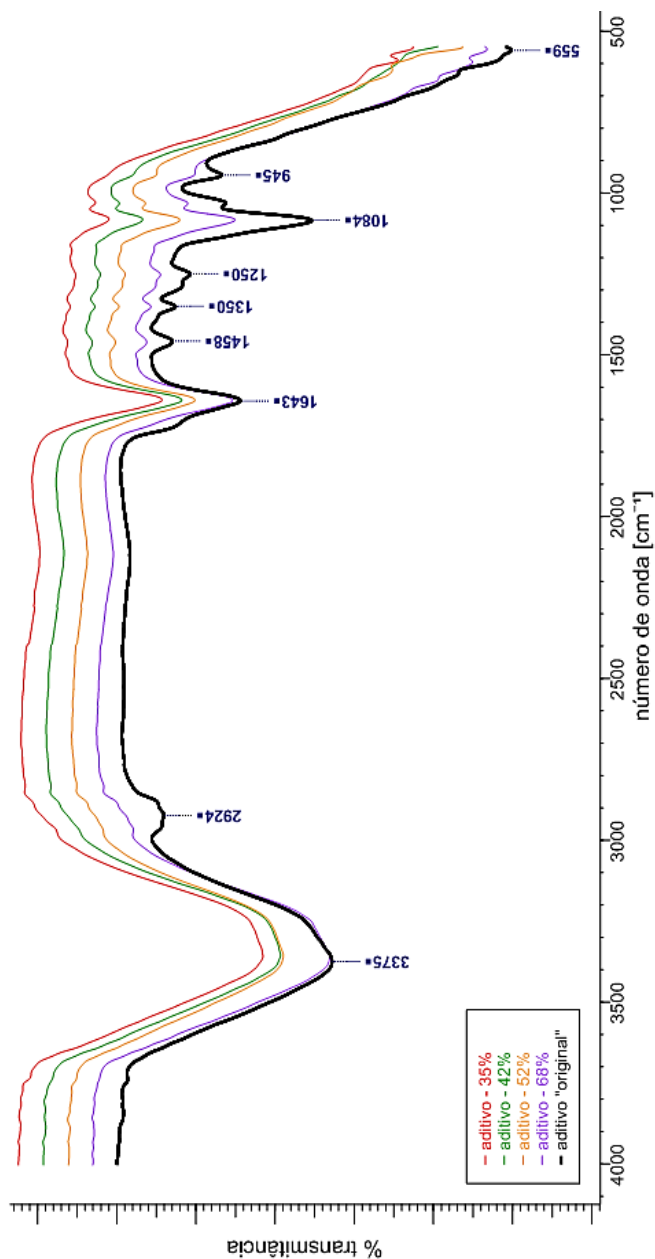
Nomenclatura	Quantidade de aditivo (g/ml)	Quantidade de água (g/ml)	Concentração de aditivo na solução	Teor de sólidos final
aditivo concentrado	> 1,08	-	100%	> 38%
aditivo “original”	1,08	-	100%	38,0%
aditivo - 68%	1,08	0,5	68%	26,0%
aditivo - 52%	1,08	1,0	52%	19,7%
aditivo - 42%	1,08	1,5	42%	15,9%
aditivo - 35%	1,08	2,0	35%	13,3%
aditivo - 21%	1,08	4,0	21%	8,1%
aditivo - 10%	1,08	10,0	10%	3,7%
aditivo - 5%	1,08	20,0	5%	1,9%
aditivo - 2%	1,08	50,0	2%	0,8%
aditivo - 1%	1,08	100,0	1%	0,4%
Água	-	1,0	0%	0,0%

Figura 34 – Espectro de FTIR do policarboxilato em várias diluições e da água



Além disso, foram comparadas as diluições de 68% a 35% com o aditivo “original”, conforme Figura 35. Pode-se perceber uma diminuição da intensidade das bandas de absorção dos espectros com o aumento da quantidade de água, em especial para a região do estiramento O-H do ácido carboxílico (aproximadamente 3383 cm^{-1}) e da banda de absorção da ligação éter C-O na região de 1090 cm^{-1} , indicando que este grupo hidroxila é externo à molécula.

Figura 35 – Espectro de FTIR do policarboxilato em várias diluições



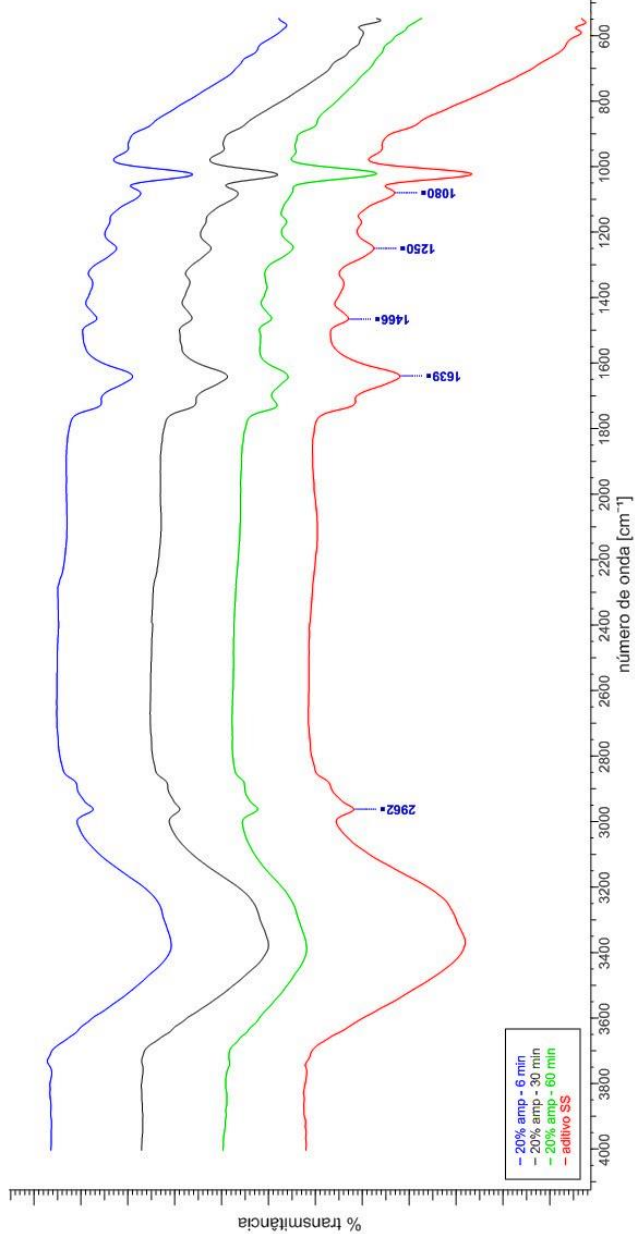
Considerando-se a possibilidade de não captar variações da molécula do aditivo policarboxilato submetido à sonicação pelo espectrofotômetro IV por causa da presença da água, adotou-se, como procedimento para ensaio, sonicar o aditivo SP em sua concentração fornecida pelo fabricante (“original”) e, com isso, submetê-lo à ultracentrifugação por 30 minutos, a 60.000 rpm, na mesma centrífuga utilizada anteriormente, e, então, o precipitado submetido ao ensaio utilizando a técnica de infravermelho.

4.2.2. Espectros de FTIR das amostras de aditivo SP ensaiadas

São comparadas entre si as soluções que foram sonicadas com as mesmas amplitudes pelos tempos de 6, 30 e 60 minutos, representadas nas Figura 36 (20% de amplitude), Figura 38 (50% de amplitude) e Figura 41 (80% de amplitude). Além disso, como o espectro foi realizado a partir de um concentrado de sólidos de uma solução aquosa, variações observadas podem ser atribuídas, principalmente, às diferenças de concentração da solução em questão, mesmo que os espectros tenham sido normalizados. Essas diferenças não são relevantes para uma análise comparativa.

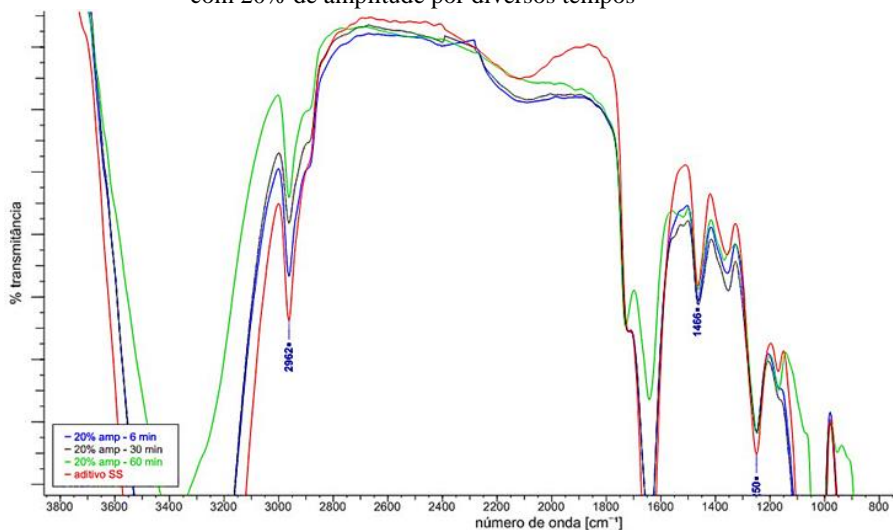
Nos espectros de FTIR obtidos, percebe-se a presença da ligação C-O do éter (responsável pela afinidade com a água) na região de 1022 cm^{-1} . As bandas do estiramento C-O em 1242 cm^{-1} e do estiramento C=O na região de 1740 cm^{-1} caracterizam a presença da carbonila do éster na molécula. Um estiramento da ligação C-H na região próxima a 2900 cm^{-1} e o estiramento C=O caracterizam a carbonila de um ácido carboxílico (MA *et al.*, 2013; SARAYA; BAKR, 2011; PIZZOLATTI, 2012; LIU *et al.*, 2014). Sendo assim, a identificação do éster e do éter em todos os espectros assegura a estabilidade da cadeia lateral responsável pelo impedimento estérico e a identificação da carbonila para preservação da capacidade de adsorção da molécula à partícula de cimento (ROJAS; CINCOTTO, 2013).

Figura 36 – Espectros de FTIR de soluções de aditivo SP quando submetidas à sonicação com 20% de amplitude por diversos tempos



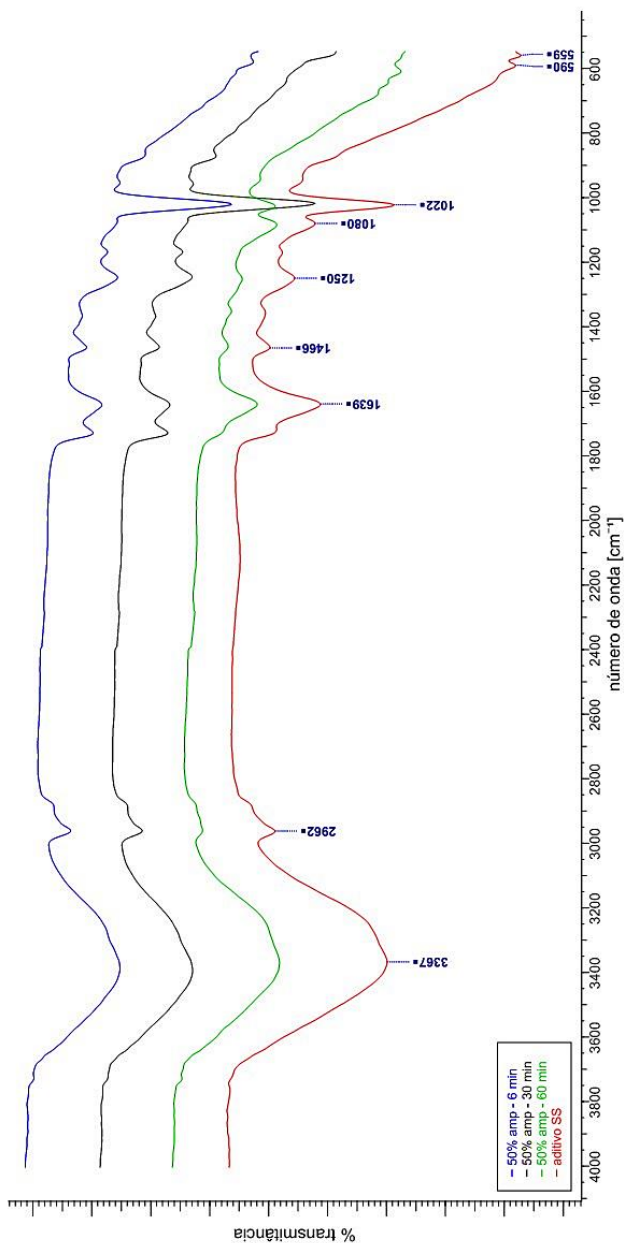
As regiões das bandas principais foram ampliadas e sobrepostas a fim de identificar com mais clareza as alterações moleculares, conforme Figura 37.

Figura 37 – Espectro de FTIR (ampliado) de soluções de aditivo SP sonicadas com 20% de amplitude por diversos tempos



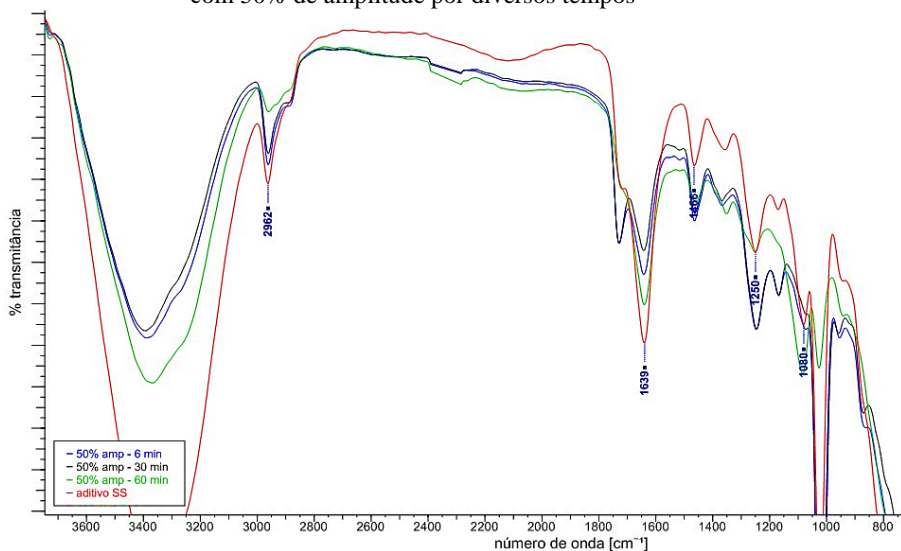
É possível identificar que, com o aumento do tempo de sonicação, a banda característica da ligação C-H na região próxima a 2900 cm^{-1} é atenuada. Além disso, com 60 minutos de sonicação, a 20% de amplitude, ocorre a formação de um dente na região próxima a 1700 cm^{-1} , indicando a ocorrência de uma possível alteração na molécula.

Figura 38 – Espectros de FTIR de soluções de aditivo SP quando submetidas à sonicação com 50% de amplitude por diversos tempos



As regiões das bandas principais foram ampliadas e sobrepostas a fim de identificar, com mais clareza, as alterações moleculares, conforme Figura 39.

Figura 39 – Espectro de FTIR (ampliado) de soluções de aditivo SP sonicadas com 50% de amplitude por diversos tempos



É possível verificar, de forma semelhante à anterior (Figura 37), a atenuação das bandas da região de 2962 cm⁻¹, bem como da região de 1639 cm⁻¹, inclusive com a formação de um pico distinto (em aproximadamente 1750 cm⁻¹).

Além disso, o espectro referente ao aditivo SP sonicado com 50% de amplitude por 60 minutos apresentou uma pequena variação em relação aos demais aditivos ensaiados, possivelmente pela maior quantidade de água na amostra. Sendo assim, a amostra foi seca em estufa a vácuo, a 40° C, por 24 horas, e novamente ensaiada. O espectro de FTIR resultante foi comparado com o espectro do aditivo SP concentrado (Figura 40). Pode-se observar a atenuação das bandas do estiramento C-O em 1242 cm⁻¹ e do estiramento C=O na região de 1740 cm⁻¹. A principal diminuição de intensidade de banda nos espectro de FTIR da solução sonicada (na região de 1090 cm⁻¹) reaparece quando é retirado o excesso de água. Contudo, deve-se observar que o aditivo que não sofre sonicação apresenta um intenso pico em 1022 cm⁻¹, inexistente no aditivo sonicado.

Figura 40 – Espectros de FTIR comparativos entre aditivo SP (50% de amplitude, sonicado por 60 minutos) com aditivo SP concentrado

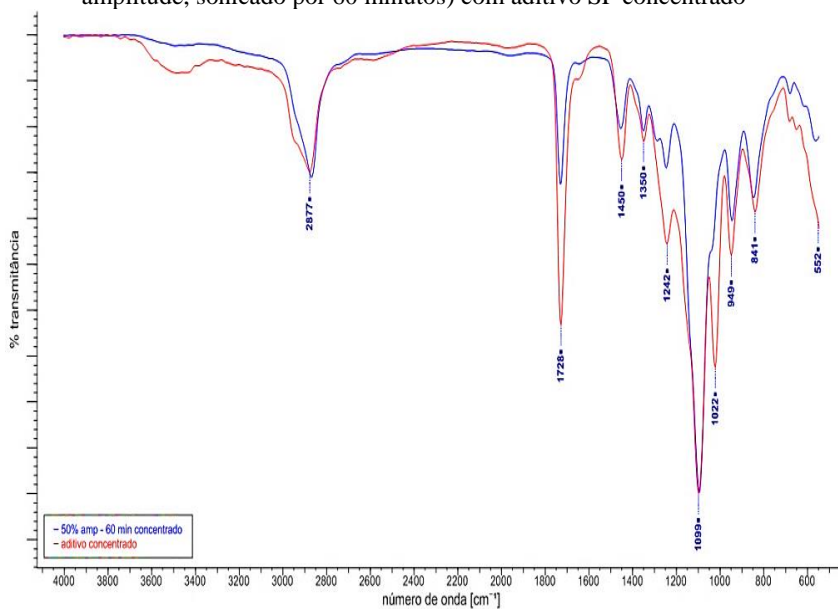
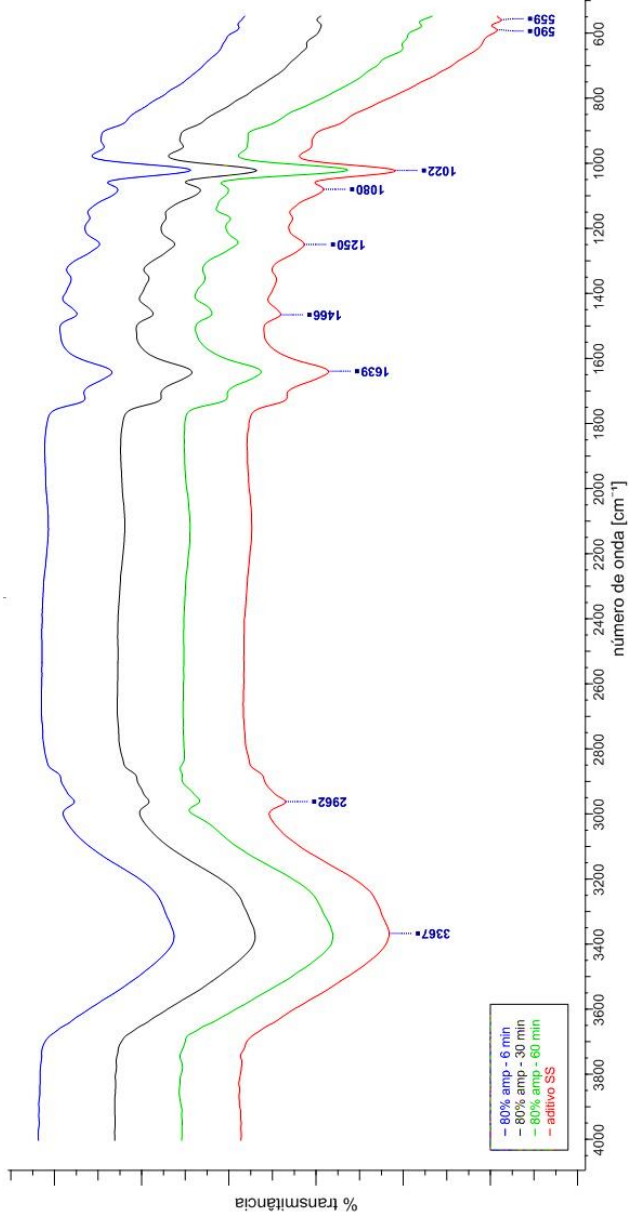
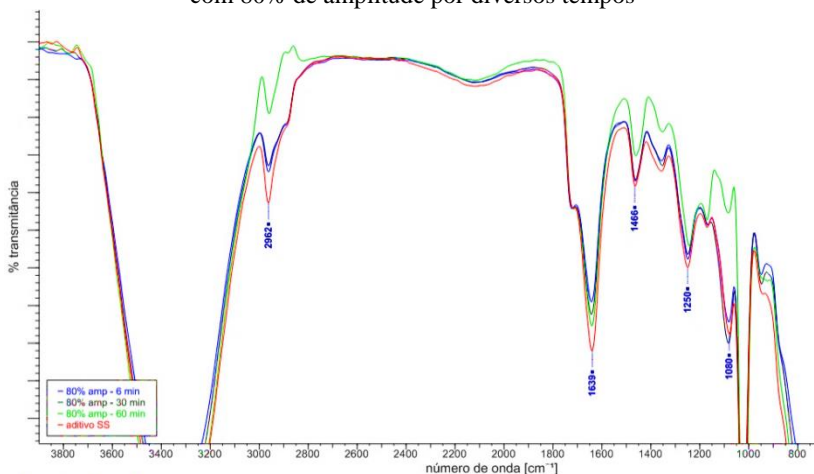


Figura 41 – Espectros de FTIR de soluções de aditivo SP quando submetidas à sonicação com 80% de amplitude por diversos tempos



As regiões das bandas principais foram ampliadas e sobrepostas a fim de identificar com mais clareza as alterações moleculares, conforme Figura 42.

Figura 42 – Espectro de FTIR (ampliado) de soluções de aditivo SP sonicadas com 80% de amplitude por diversos tempos



No caso do aditivo sonicado com 80% de amplitude por 60 minutos, todo o seu espectro apresentou atenuação das bandas, em especial na região de 2962 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} . Observa-se também a atenuação da intensidade do pico em 1639 cm^{-1} , com o emprego do tratamento por sonicação nas soluções.

Sendo assim, os espectros de FTIR dos aditivos ensaiados apresentam variações quando comparados com o aditivo sem sonicação (SS). Vale lembrar que a espectroscopia no IV é um método qualitativo de comparação das moléculas, e, mesmo assim, pode-se levantar a suspeita de alterações na molécula do policarboxilato.

4.3. PASTA DE CIMENTO NO ESTADO FRESCO

4.3.1. Definição da relação água/cimento e teor de aditivo SP nas pastas de cimento

Para realização dos ensaios em pastas de cimento, foi necessário definir a relação água/cimento (a/c) mais adequada, bem como o teor de aditivo para o estudo, visto que a literatura traz valores de relações a/c e

teores de aditivos sem discriminar as escolhas. Para tanto, foram feitas misturas com diversas relações a/c e teores de aditivo. Os valores que pareceram ser mais adequados foram de relação a/c 0,23 e teor de aditivo de 1,0%. Esses teores foram escolhidos tendo como limitação a necessidade de ter uma tensão de escoamento “média”. Isto é, trabalhar com uma relação a/c em uma pasta que seja plástica e moldável, mas que ainda exista um intervalo em que é possível a análise e comparação de desempenho do aditivo (resposta maior ou menor da tensão de escoamento).

Os valores médios de abertura relacionados ao teor do aditivo estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Relação entre aditivo SP e abertura do *mini-slump*

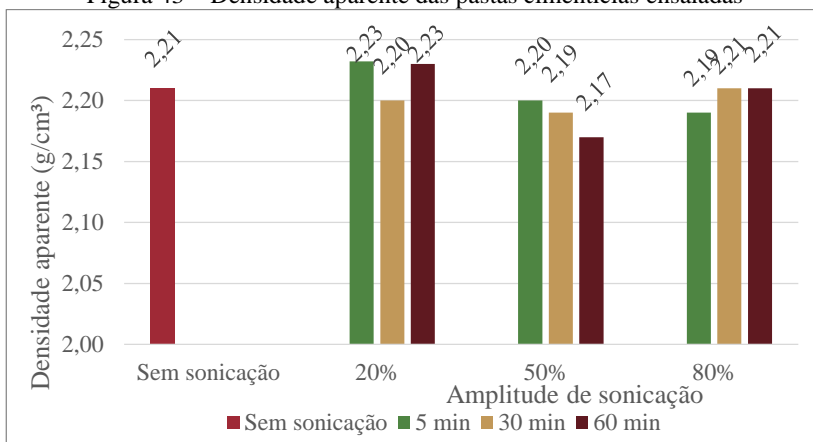
Aditivo SP % m.c.	Abertura [mm]
0,8	53
0,9	80
1,0	104
1,1	121
1,2	131
1,3	139
1,4	140

Através dos resultados, adotou-se o teor de aditivo de 1,0% em relação à massa de cimento (m.c.), respeitando o intervalo necessário para captar variações no desempenho do aditivo SP que refletiriam na tensão de escoamento da pasta de cimento.

4.3.2. Densidade das pastas no estado fresco

A densidade das pastas de cimento foi determinada a fim de se avaliar uma possível incorporação de ar, devido à sonicação do aditivo SP, já que este possui propriedades surfactantes e, quando agitado, tende a estabilizar bolhas de ar. Conforme a Figura 43, pela análise de densidade não se pode afirmar que houve incorporação de ar na pasta, já que a variação não foi significativa. A densidade da pasta sem sonicação foi de 2,21 g/cm³, e a média das pastas sonicadas foi de 2,20 g/cm³, com desvio padrão de 0,02.

Figura 43 – Densidade aparente das pastas cimentícias ensaiadas



4.3.3. Reologia das pastas de cimento

As curvas de tensão de cisalhamento correspondentes à taxa de cisalhamento, descrevendo o perfil reológico das pastas ensaiadas, são apresentadas a seguir (Figura 44 a Figura 53) e estão de acordo com os modelos apresentados na Figura 2. Deve-se observar que esses modelos são referentes a respostas reológicas sem variação com o tempo. Assim, as curvas de aceleração e desaceleração são sobrepostas. Contudo, sabe-se que esse não é o caso para os materiais de bases cimentícias que apresentam a área de histerese, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 44 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo sem sonicação (SS) – leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

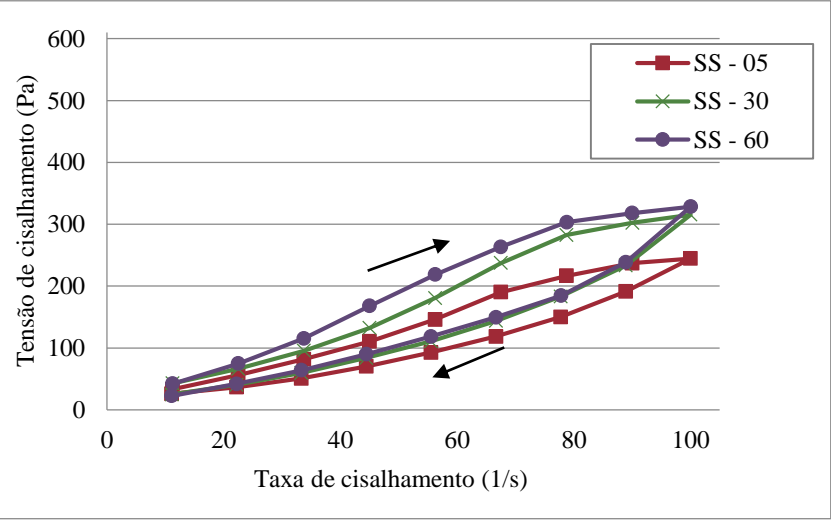


Figura 45 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 20% de amplitude durante 6 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

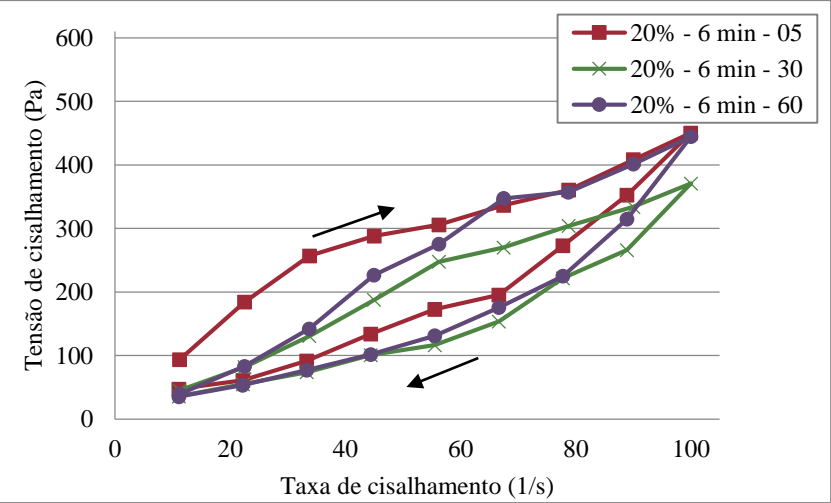


Figura 46 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 20% de amplitude durante 30 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

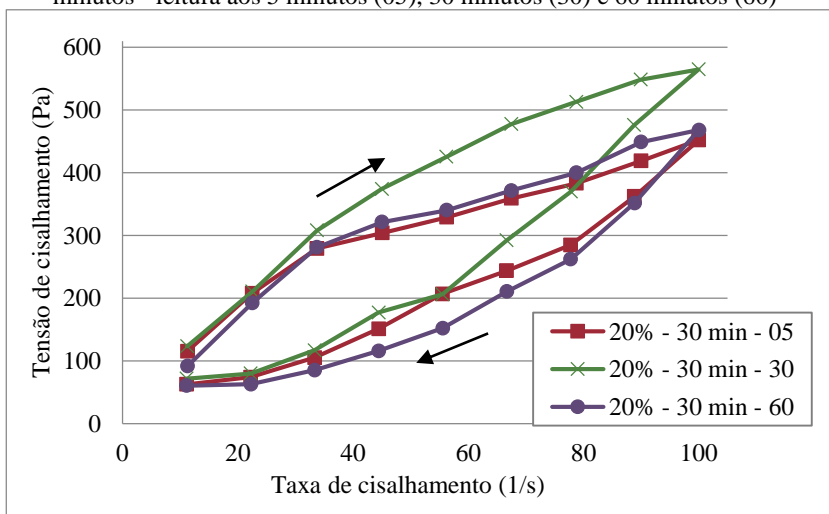


Figura 47 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 20% de amplitude durante 60 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

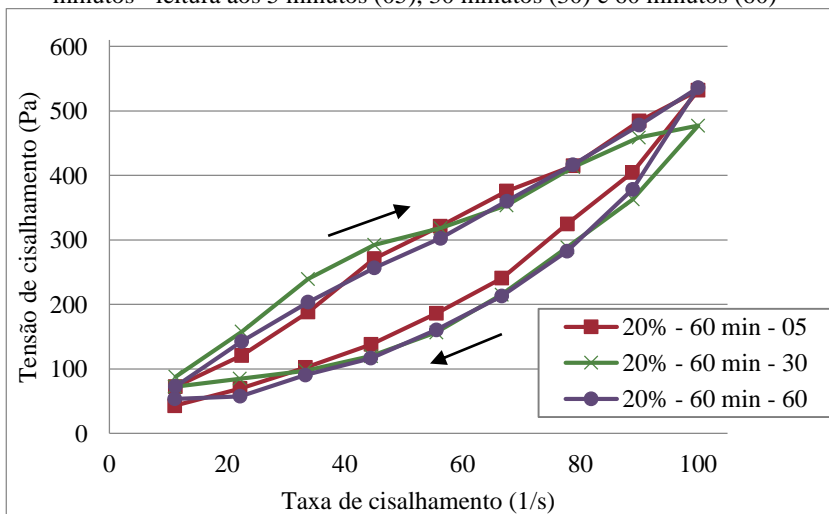


Figura 48 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 50% de amplitude durante 6 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

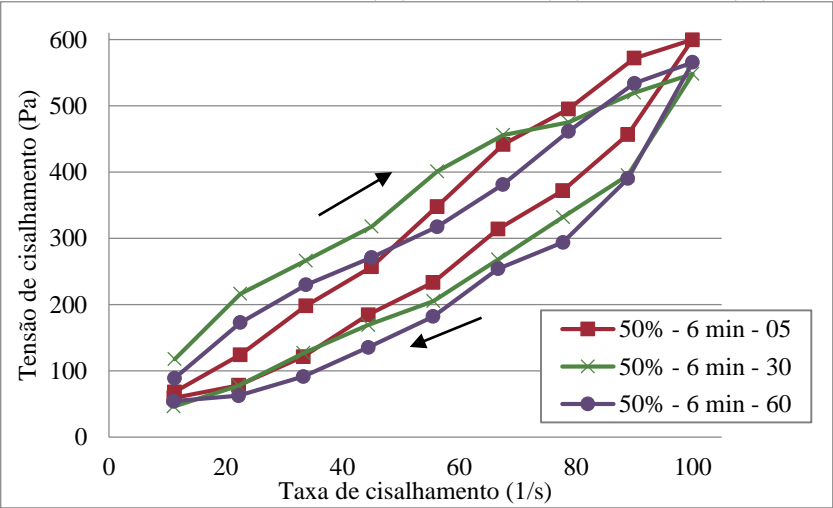


Figura 49 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 50% de amplitude durante 30 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

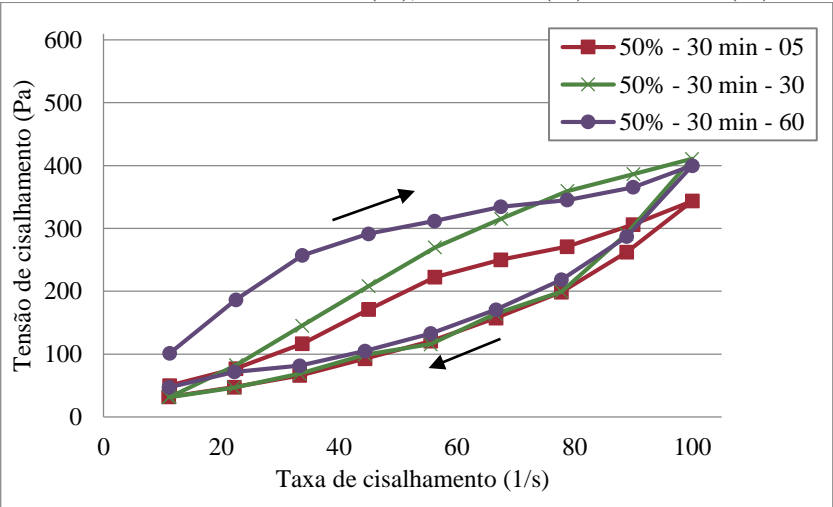


Figura 50 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 50% de amplitude durante 60 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

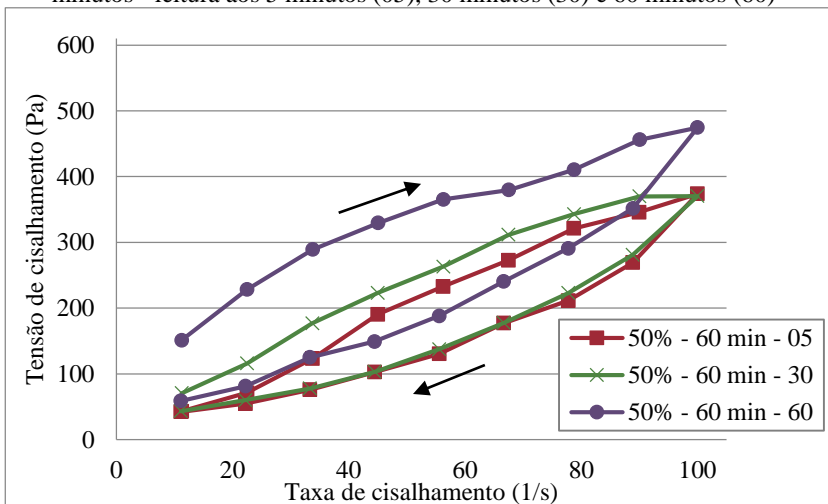


Figura 51 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 80% de amplitude durante 6 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

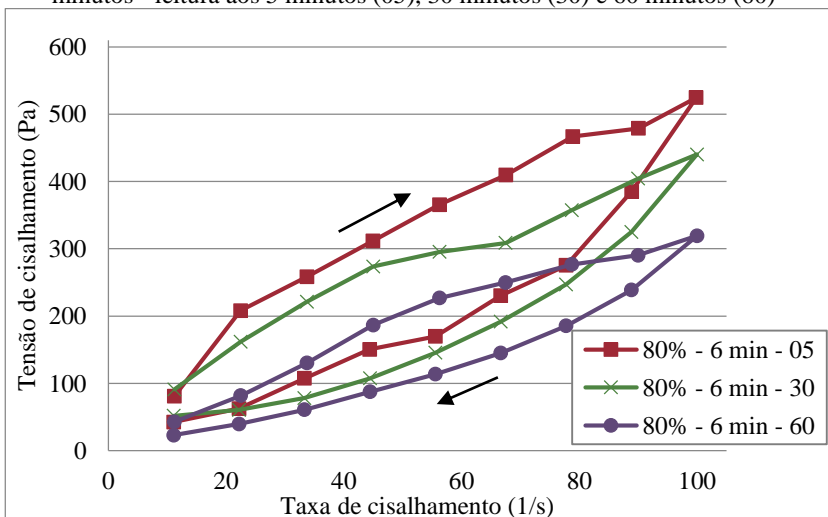


Figura 52 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 80% de amplitude durante 30 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)

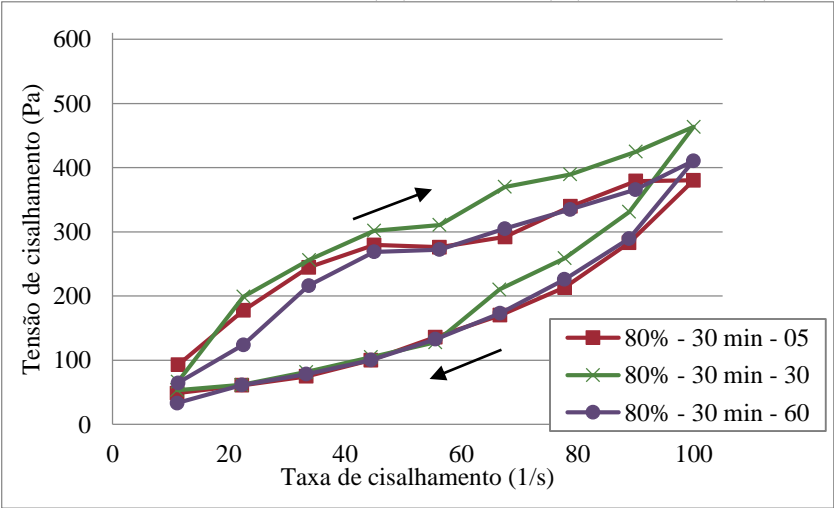
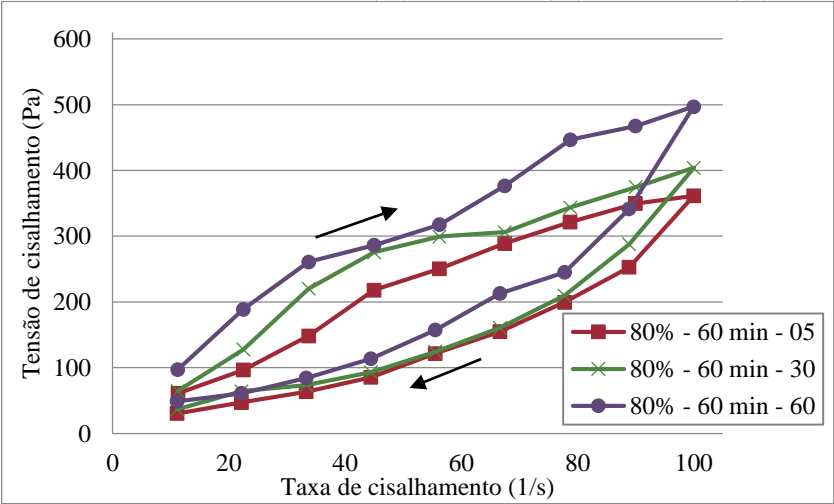


Figura 53 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias com aditivo pré-tratado com 80% de amplitude durante 60 minutos - leitura aos 5 minutos (05), 30 minutos (30) e 60 minutos (60)



Os valores correspondentes ao ponto 0 da taxa de cisalhamento foram desconsiderados na elaboração das curvas, uma vez que é esperado que o valor de tensão de cisalhamento correspondente fosse 0. Além disso, o ponto 0, em geral, registrava valores negativos para a tensão de cisalhamento, sendo fisicamente impossível de existir e comprometendo a análise da tensão de escoamento das curvas. Sendo assim, a primeira leitura no reômetro foi determinada em 10 s^{-1} .

Para a análise das curvas de perfil reológico e para definir a tensão de escoamento das pastas, foram realizadas tentativas prévias para ajustar as curvas obtidas através do modelo de Bingham. Porém tal modelo definiu valores negativos para a tensão de escoamento para a maioria das pastas ensaiadas. Dessa maneira, o modelo adotado para compreender as curvas foi o modelo de Herschel-Bulkley, através da Equação 9.

$$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad \text{Equação 9}$$

Seguindo o modelo de Bingham modificado, proposto por De Larrard, Ferraris e Sedran (1998), a viscosidade foi calculada de acordo com a Equação 10 e também empregando os parâmetros obtidos por regressão no modelo de Herschel-Bulkley.

$$\mu' = \frac{3.k}{n+2} \dot{\gamma}_{max}^{b-1} \quad \text{Equação 10}$$

A análise dos resultados foi feito com auxílio do *software* HAAKE RheoWin DataManager. A determinação dos valores de tensão de escoamento foi feita somente com os valores da curva descendente, isto é, de 100 s^{-1} a 10 s^{-1} . O valor de $\dot{\gamma}_{max}$ (taxa máxima de cisalhamento alcançada durante o ensaio) foi de 100 s^{-1} .

A seguir, são apresentadas as tabelas com os valores numéricos obtidos através das Equações 6 e 7 (modelo de Bingham), Equação 9 (modelo de Herschel-Bulkley) e Equação 10 (viscosidade de De Larrard, Ferraris e Sedran (1998)).

Os valores da área de histerese foram extraídos diretamente do *software* HAAKE RheoWin DataManager.

Tabela 7 – Valores numéricos obtidos através dos modelos de Bingham (Equações 6 e 7) e Herschel-Buckley (Equação 9) para parâmetros reológicos (continua)

		Bingham			Herschel-Bulkley				
Solução	Tempo	τ_0	η_∞	r^2	τ_0	k	n	r^2	
Sem sonicação (SS)	5	-23,17	2,378	0,9471	32,34	0,001	2,760	0,9773	
	30	-37,86	3,071	0,9376	38,07	0,073	1,778	0,9600	
	60	-20,91	2,691	0,9765	39,83	0,134	1,644	0,9974	
20% de amplitude	6 min	5	-34,04	4,233	0,9218	62,80	0,010	2,292	0,9920
		30	-15,90	2,888	0,9426	39,14	0,023	2,054	0,9888
		60	-28,78	3,361	0,9314	41,50	0,009	2,297	0,9940
	30 min	5	-28,23	4,441	0,8998	60,65	0,021	2,171	0,9504
		30	-37,83	5,256	0,9386	66,24	0,026	2,155	0,9962
		60	-22,17	3,694	0,9229	55,76	0,008	2,344	0,9982
	60 min	5	-40,22	4,577	0,9579	42,37	0,059	1,945	0,9986
		30	-26,40	4,277	0,8845	83,01	0,001	2,740	0,9950
		60	-71,00	5,056	0,8898	60,15	0,001	2,783	0,9960
50% de amplitude	6 min	5	-33,87	5,223	0,9793	37,25	0,362	1,572	0,9980
		30	-21,00	4,468	0,9874	30,26	0,569	1,439	0,9980
		60	2,27	2,322	0,6719	55,85	0,004	2,379	0,7543
	30 min	5	-20,97	2,864	0,9547	31,83	0,030	1,987	0,9978
		30	-56,23	3,868	0,8855	46,24	0,001	2,874	0,9900
		60	-1,91	2,849	0,9256	58,57	0,006	2,343	0,9906
	60 min	5	-12,29	2,928	0,9631	35,53	0,078	1,782	0,9946
		30	-12,83	3,014	0,9584	41,30	0,040	1,937	0,9996
		60	16,23	3,463	0,9606	70,99	0,111	1,741	0,9914

Legenda: τ_0 em Pa; η_∞ em Pa.s; k em Pa.sⁿ

Tabela 7 (continuação) – Valores numéricos obtidos através dos modelos de Bingham (Equação 6 e 7) e Herschel-Buckley (Equação 9) para parâmetros reológicos

			Bingham			Herschel-Bulkley			
Solução	Tempo		τ_0	η_∞	r^2	τ_0	k	n	r^2
80% de amplitude	6 min	5	-3,61	3,524	0,9616	54,53	0,087	1,800	0,9958
		30	-21,76	3,455	0,9314	49,46	0,010	2,269	0,9996
		60	-23,05	2,697	0,9694	20,68	0,077	1,768	0,9978
	30 min	5	-32,06	3,509	0,9109	53,87	0,003	2,522	0,9962
		30	-25,25	3,578	0,9151	50,27	0,007	2,351	0,9924
		60	-46,40	3,845	0,9086	57,39	0,010	2,277	0,9368
	60 min	5	-21,51	2,819	0,9590	28,80	0,040	1,925	0,9992
		30	-17,59	2,977	0,9224	47,05	0,005	2,419	0,9928
		60	-23,84	3,639	0,9419	45,93	0,026	2,074	0,9930

Legenda: τ_0 em Pa; η_∞ em Pa.s; k em Pa.sⁿ

Tabela 8 – Valores da viscosidade calculado conforme De Larrard, Ferraris e Sedran (1998) (Equação 10) (continua)

Solução		Tempo	Viscosidade μ'
Sem sonicação (SS)		5	2,087
		30	2,086
		60	2,148
20% de amplitude	6 min	5	2,655
		30	2,145
		60	2,429
	30 min	5	3,241
		30	3,870
		60	2,660
	60 min	5	3,461
		30	1,911
		60	3,002

Legenda: Viscosidade μ' em Pa.s

Tabela 8 (continuação) – Valores da viscosidade calculado conforme De Larrard, Ferraris e Sedran (1998) (Equação 10)

Solução		Tempo	Viscosidade μ'
50% de amplitude	6 min	5	4,234
		30	3,751
		60	1,570
	30 min	5	2,155
		30	2,171
		60	2,045
	60 min	5	2,276
		30	2,275
		60	2,708
80% de amplitude	6 min	5	2,734
		30	2,506
		60	2,094
	30 min	5	2,129
		30	2,569
		60	2,436
	60 min	5	2,138
		30	2,104
		60	2,702

Legenda: Viscosidade μ' em Pa.s

Tabela 9 – Área de histerese obtida diretamente do *software* HAAKE RheoWin DataManager

Solução		Tempo	Área de histerese
Sem sonicação (SS)		5	1,192
		30	1,85
		60	3,197
20% de amplitude	6 min	5	5,126
		30	2,655
		60	3,949
	30 min	5	4,167
		30	9,577
		60	7,875
	60 min	5	2,843
		30	4,63
		60	4,412
50% de amplitude	6 min	5	1,447
		30	7,452
		60	5,233
	30 min	5	1,97
		30	4,367
		60	7,866
	60 min	5	1,993
		30	4,679
		60	9,07
80% de amplitude	6 min	5	2,082
		30	5,635
		60	3,366
	30 min	5	8,221
		30	7,47
		60	5,462
	60 min	5	4,98
		30	6,615
		60	8,021

Legenda: Área de histerese em kPa/s

A partir dos valores numéricos, os parâmetros reológicos determinados são apresentados esquematicamente na Figura 54 e na Figura 55.

Figura 54 – Tensão de escoamento (obtida através da Equação 9) em função da amplitude e tempo de sonicação, e tempo de medição das pastas

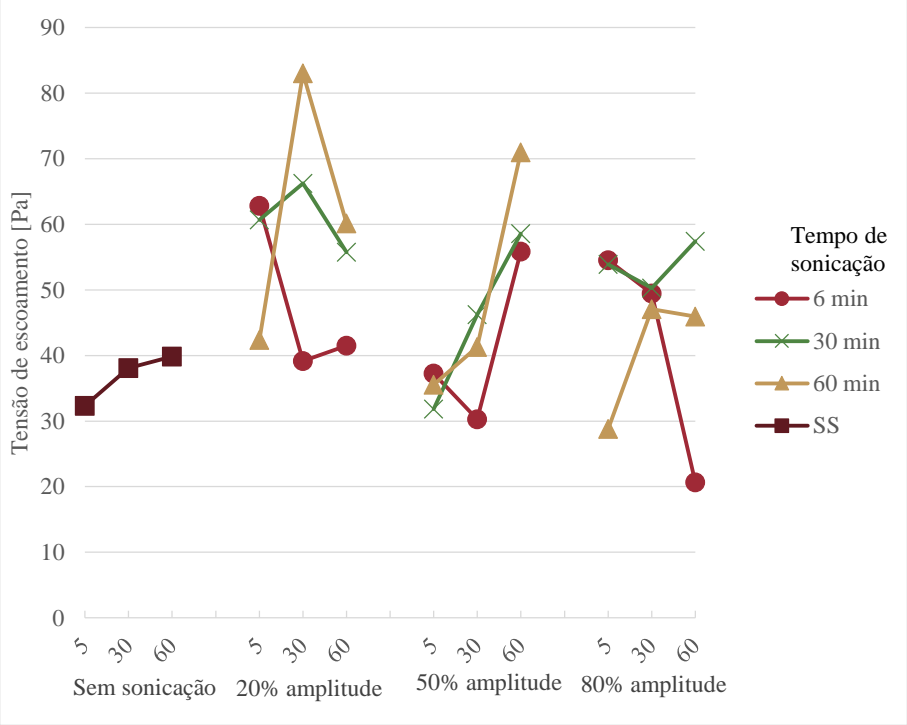
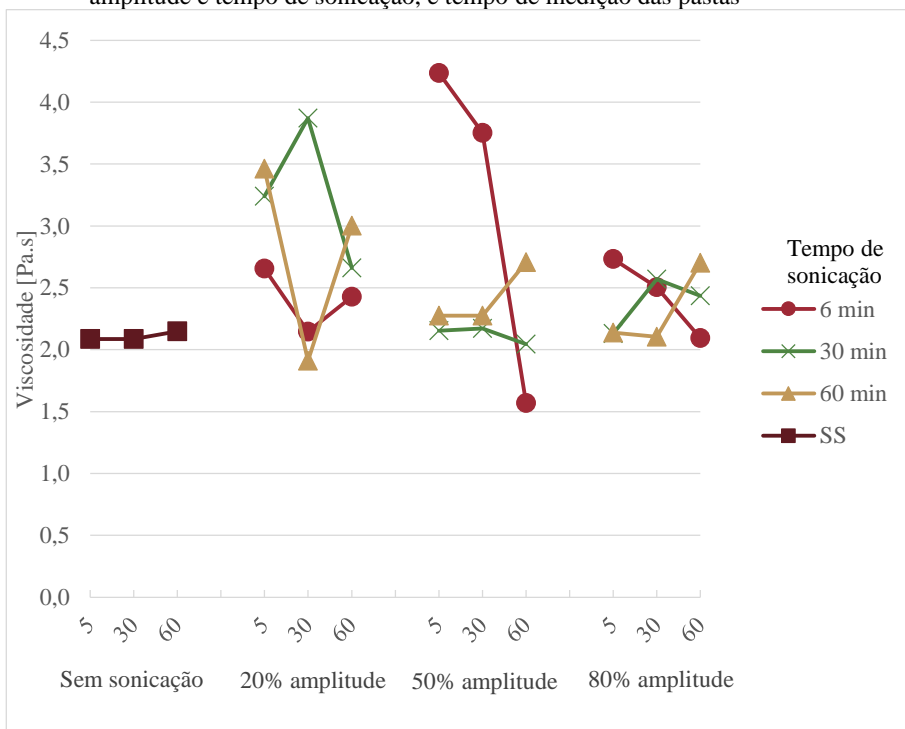


Figura 55 – Viscosidade (obtida através da Equação 10) em função da amplitude e tempo de sonicação, e tempo de medição das pastas



Através das Figura 54 e Figura 55, pode-se perceber que as pastas preparadas com aditivo sem sonicação (SS), em geral, apresentam menores valores de tensão de escoamento e viscosidade do que as demais pastas.

A pasta com aditivo SS tem crescimento quase linear com o tempo da sua tensão de escoamento, em decorrência da própria estruturação da pasta. Já as demais pastas, apresentam comportamento atípico ao esperado, com variações bruscas de aumento e decréscimo da tensão, sem apresentarem um padrão de repetição. Dessa mesma maneira, a viscosidade da pasta com aditivo SS apresentou-se praticamente estabilizada ao longo do tempo, enquanto que, para as demais pastas, a viscosidade apresentou variações claras. Ainda, para alguns casos, essas variações foram atípicas à esperada (aumento ao longo do tempo).

Devido ao comportamento irregular apresentado, torna-se difícil formular hipóteses que expliquem esse fenômeno, especialmente devido

ao fato de que a viscosidade não se comportou do mesmo modo que a tensão de escoamento.

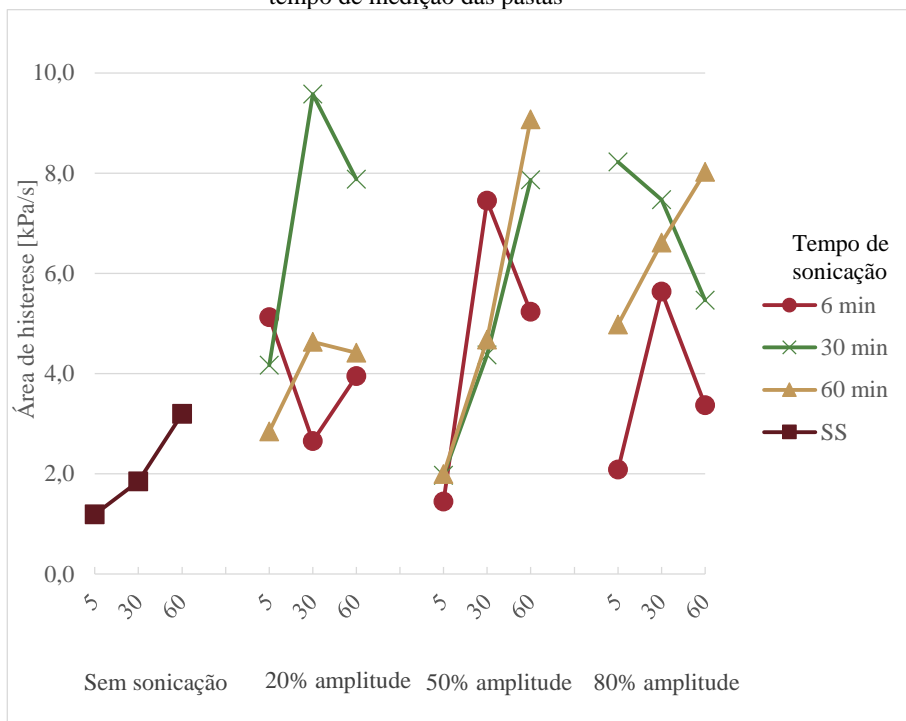
O aumento de ambas as grandezas é explicado pelo aumento da amplitude das forças brownianas e das interações coloidais que existem no sistema.

Alguns fenômenos que, possivelmente, explicariam a queda, ao longo do tempo, da tensão de escoamento e da viscosidade seria a liberação de bolhas de ar aprisionadas na pasta, ou pelo aditivo SP cobrir melhor as partículas de cimento.

Nas pastas com aditivo SP sonicado que apresentam tensões de escoamento mais elevadas, em especial as tensões medidas aos 5 minutos (como no caso das pastas com aditivo sonicado com 20% e 80% de amplitude durante 6 e 30 minutos), pode-se levantar a suspeita de algum dano no aditivo, causado pela sonicação. Como as pastas foram ensaiadas com 1 minuto após a agitação mecânica na mistura (isto é, 5 minutos após o primeiro contato dos grãos de cimento com a água), este elevado aumento da tensão de escoamento não estaria relacionado à estruturação da pasta.

As curvas ascendentes de todas as pastas ensaiadas apresentaram valores de tensão de cisalhamento maiores do que as curvas descendentes, resultando em áreas de histerese e atribuindo um comportamento tixotrópico às pastas cimentícias. Uma exposição das áreas de histereses das pastas, ao longo do tempo, é feita na Figura 56. Essa área demonstra que a taxa de desestruturação é maior que a taxa de estruturação, decorrente da instabilidade dos materiais cimentícios. Conforme Roussel (2006), essas áreas tixotrópicas representam a energia necessária para a quebra das estruturas formadas sob ação de um cisalhamento. Essa área de histerese permite uma análise qualitativa do cisalhamento, sendo possível tirar conclusões quanto à estabilidade da estrutura dos materiais (SUHR, 1991).

Figura 56 – Área de histerese em função da amplitude e tempo de sonicação, e tempo de medição das pastas



Nas pastas em que a redução da área de histerese é observada, isso é atribuído à dispersão das partículas de cimento na mistura, e uma consequente redução na formação de aglomerados. Assim, a energia necessária a ser aplicada para desarranjar os aglomerados remanescentes é menor. No caso contrário, quando há um aumento da histerese, pode-se atribuir a instabilidade do sistema e a intensificação na formação de aglomerados e, consequentemente, maior energia é necessária para romper essas estruturas formadas, como para a pasta com aditivo SS.

As curvas de histerese são úteis como um indicador preliminar de comparação interna do comportamento das pastas. Entretanto, elas não fornecem uma boa base para a análise quantitativa desse comportamento, pois são dependentes dos protocolos de ensaio adotados.

4.3.3.1. Investigação do teor de aditivo

A fim de investigar se o teor de aditivo SP escolhido foi o suficiente para captar alterações na pasta, foram elaboradas curvas de defloculação, apresentadas na Figura 57 e Figura 58, com os resultados numéricos apresentados na Tabela 10 e na Tabela 11. A curva ilustra o comportamento reológico de uma suspensão, em que é possível analisar a variação da viscosidade ou tensão de escoamento em função do teor de agente dispersante/defloculante utilizado (neste caso, aditivo de base policarboxilato). Além disso, as curvas têm como objetivo determinar a menor quantidade de aditivo necessária para conduzir as suspensões a seus menores valores de viscosidade aparente (GOMES *et al.*, 2005).

Além disso, a partir das curvas, foi possível identificar alterações no comportamento reológico com outros teores de aditivo SP. Para isso, optou-se por fazer a curva com pastas preparadas com aditivo SP sem sonicação (SS) e com aditivo SP sonicado com 80% de amplitude por 60 minutos, simulando a situação hipoteticamente mais agressiva em função das ondas ultrassônicas e do acúmulo de energia.

Tabela 10 – Valores numéricos obtidos através dos modelos de Bingham (Equação 6 e 7) e Herschel-Bulkley (Equação 9) para parâmetros reológicos

	% aditivo	Bingham			Herschel-Bulkley			
		τ_0	η_∞	r^2	τ_0	k	n	r^2
Sem sonicação	0,60%	43,87	4,235	0,7321	94,96	1,038	1,485	0,7489
	0,80%	-3,16	4,377	0,9732	38,58	2,475	1,119	0,9742
	1,00%	-23,17	2,378	0,9471	32,05	0,001	2,760	0,9773
	1,20%	-35,91	2,979	0,9291	29,39	0,381	1,382	0,9214
	1,50%	-39,72	3,357	0,9270	31,92	0,007	2,366	0,9962
Sonicção: 80% de amplitude - 60 min	0,60%	43,26	8,035	0,4025	104,40	0,000	12,100	0,7994
	0,80%	-50,95	4,908	0,9326	86,49	5,878	0,817	0,8677
	1,00%	-21,51	2,819	0,9590	28,80	0,040	1,925	0,9992
	1,20%	-4,01	3,434	0,9698	33,47	0,507	1,407	0,9779
	1,50%	-39,29	2,870	0,9279	32,52	0,040	1,913	0,9926

Legenda: τ_0 em Pa; η_∞ em Pa.s; k em Pa.sⁿ

Tabela 11 – Viscosidade calculada para as pastas utilizadas na elaboração da curva de defloculação conforme equação de De Larrard, Ferraris e Sedran (1998)

	% aditivo	Viscosidade μ'
Sem sonicação	0,60%	8,342
	0,80%	4,118
	1,00%	2,087
	1,20%	1,962
	1,50%	2,413
Sonicação: 80% de amplitude - 60 min	0,60%	8,882
	0,80%	2,701
	1,00%	2,138
	1,20%	2,909
	1,50%	2,054

Legenda: Viscosidade μ' em Pa.s

Na Tabela 10 e na Tabela 11, os valores utilizados para elaborar as curvas (apresentadas a seguir) foram calculados através dos modelos de Bingham e Herschel-Bulkley para parâmetros reológicos, seguindo o exposto na elaboração das curvas anteriores.

Figura 57 – Curvas de tensão de escoamento em função do teor de aditivo para pastas elaboradas com aditivo SP sem sonicação (SS), e pastas elaboradas com aditivo SP sonicado por 60 minutos e amplitude de 80% (80% - 60 min - 5)

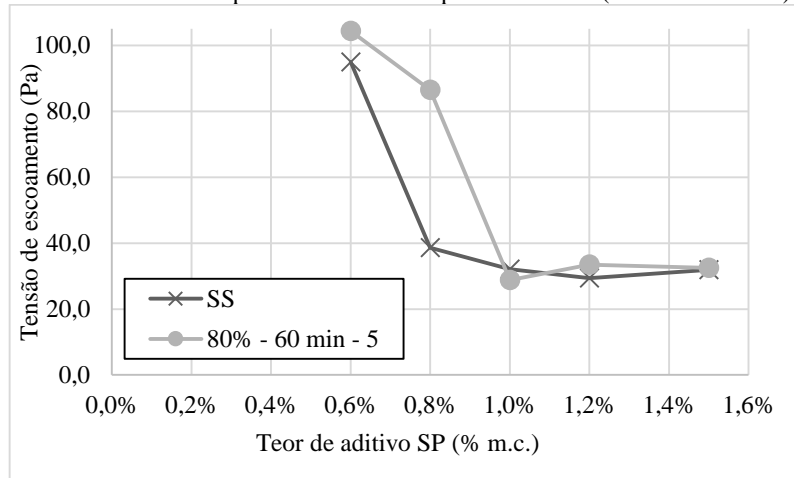
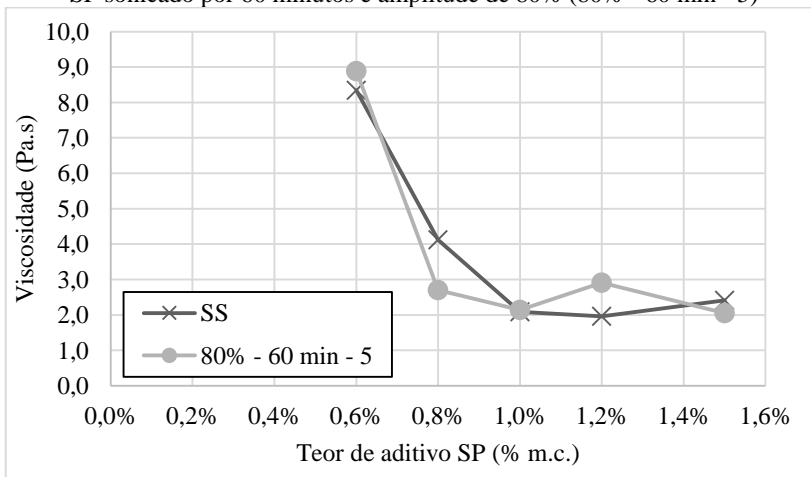


Figura 58 – Curvas de viscosidade em função do teor de aditivo para pastas elaboradas com aditivo SP sem sonicação (SS), e pastas elaboradas com aditivo SP sonicado por 60 minutos e amplitude de 80% (80% - 60 min - 5)



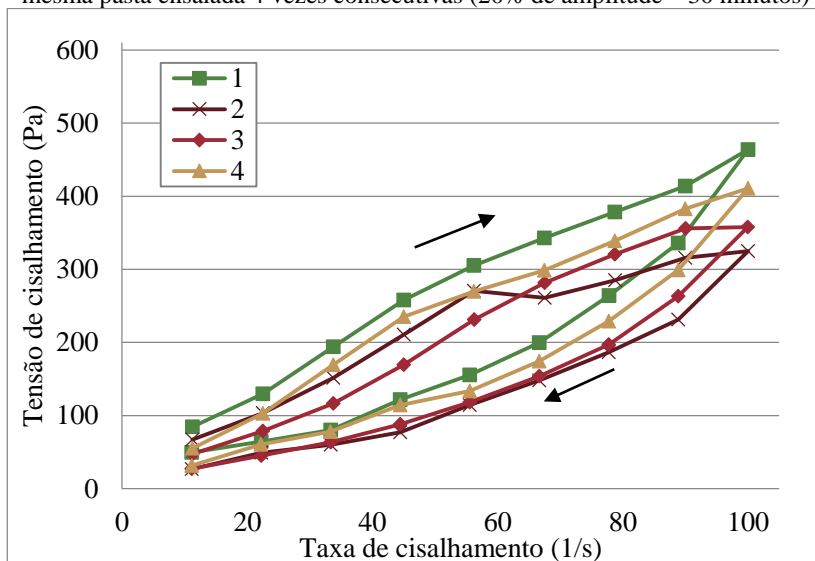
Através das curvas apresentadas, é possível confirmar que o teor de aditivo SP escolhido é adequado para a investigação do desempenho do aditivo SP quando sonicado na dispersão de pastas cimentícias, baseando-se nos resultados obtidos para a pasta “de referência” ou com

aditivo SS. Além disso, pode-se verificar uma aproximação de comportamento entre as pastas, já que não se pode afirmar que existam diferenças significativas de comportamento. Vale ressaltar que teores abaixo de 0,6% de aditivo não eram suficientes para dispersar a pasta de cimento, tornando a leitura inviável e, em teores acima de 1,5%, ocorria exsudação.

4.3.3.2. Verificação da variabilidade da resposta reológica

Pela dificuldade de esclarecer a influência da sonicação na dispersão de pastas de cimento, verificou-se a variabilidade do ensaio de reologia, através da repetição do ensaio quatro vezes consecutivas na mesma pasta: de relação a/c de 0,23 e 1% de aditivo SP sonicado durante 30 minutos, com 20% de amplitude. Foi escolhido esse parâmetro de sonicação, pois a pasta apresentou variação de tensão de escoamento e de viscosidade, consideradas comuns para pastas cimentícias, bem como a resposta da viscosidade segue o esperado para as variações na tensão de escoamento. As curvas de perfil reológico são ilustradas Figura 59.

Figura 59 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para a mesma pasta ensaiada 4 vezes consecutivas (20% de amplitude – 30 minutos)



Da mesma forma, os dados foram tratados com o auxílio do software HAAKE RheoWin DataManager, e ambos modelos de Bingham

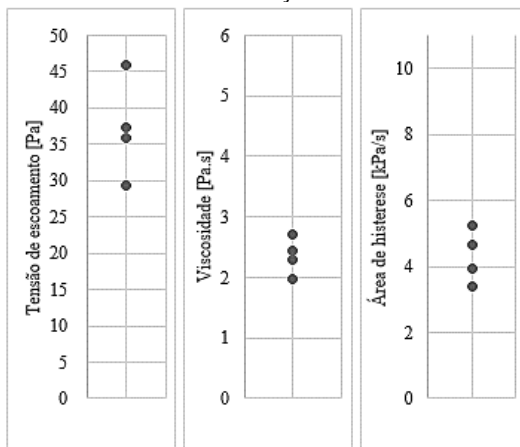
e Herschel-Bulkley para parâmetros reológicos calculados, seguindo o exposto anteriormente. Os valores obtidos estão na Tabela 12. A variabilidade dos dados é ilustrada pela Figura 60.

Tabela 12 – Valores numéricos obtidos através dos modelos de Bingham (Equações 6 e 7) e Herschel-Bulkley (Equação 9) para parâmetros reológicos, viscosidade calculada conforme equação de De Larrard, Ferraris e Sedran (1998) e a área de histerese obtida

	Bingham			Herschel-Bulkley					Área de histerese
Repetição	τ_0	η_∞	r^2	τ_0	k	n	r^2	Viscosidade μ'	
1	-23,19	3,640	0,9463	46,81	0,025	2,082	0,9986	2,702	4,666
2	-17,91	2,591	0,9622	29,34	0,051	1,848	0,9968	1,984	5,226
3	-25,94	2,908	0,9522	35,97	0,020	2,093	0,9831	2,295	3,416
4	-21,90	3,238	0,9539	37,27	0,038	1,963	0,9922	2,437	3,957
Média	37,35							2,354	4,316
Desvio Padrão	7,201							0,299	0,794
Coefficiente de variabilidade	19,3%							12,7%	18,4%

Legenda: τ_0 em Pa; η_∞ em Pa.s; k em Pa.sⁿ; Viscosidade μ' em Pa.s; Área de histerese em kPa/s.

Figura 60 – Variação de parâmetros reológicos de pastas idênticas submetidas às mesmas condições de ensaio



Percebe-se que há uma variabilidade considerável entre os resultados das respostas reológicas para a mesma pasta. Pode-se, também, atribuir essas diferenças ao desempenho do material, uma vez que não é possível realizar o ensaio na mesma pasta com os mesmo tempos exatos de hidratação. Essa variabilidade do ensaio de reologia das pastas pode ser explicada pelos inúmeros fatores que influenciam na resposta reológica, em especial a distância de separação entre as partículas e a influência das interações superficiais.

Sendo assim, pode-se esperar um aumento da tensão de escoamento inicial (medida aos 5 minutos) nas pastas com amplitude de sonicação de 20% e 80%, durante 6 e 30 minutos. A tensão de escoamento da medida dos 60 minutos do ensaio reológico das pastas com aditivo sonicado com 20%, 50% e 80% de amplitude, durante 30 e 60 minutos, também apresentou considerável elevação quando comparada com a pasta com aditivo SS.

A viscosidade das pastas com aditivo sonicado com 20% de amplitude, em geral, apresentou maiores valores em comparação com a pasta de aditivo SS. Já a área de histerese de todas as pastas ensaiadas foi maior do que a pasta com aditivo SS.

Para as pastas com aditivo SP sonicado e com tensões de escoamento mais elevadas do que a pasta com aditivo SS, sugere-se algum dano no aditivo, causado pela sonicação. Como as primeiras leituras no reômetro foram realizadas um minuto após o término da

agitação mecânica, a pasta ainda se encontraria no seu estado mais desestruturado.

Dessa forma, algumas hipóteses para as alterações das pastas de cimento preparadas com aditivo SP sonicado podem ser feitas. Nas pastas em que os parâmetros reológicos tiveram aumento em relação à pasta de aditivo SS, pode-se atribuir a um baixo desempenho do aditivo de base policarboxilato. Isso pode ocorrer pela menor adsorção do aditivo SP à partícula de cimento: a sonicação pode ter favorecido uma adsorção ou uma dissolução desigual de íons na superfície de seu grupo carboxílico lateral, ocasionando uma menor carga elétrica para a molécula do aditivo se adsorver na partícula de cimento. Não se pode descartar a possibilidade de um rompimento das cadeias poliméricas laterais neutras, responsáveis pela repulsão estérica das partículas, apesar dos ensaios no IV não terem acusado mudanças na molécula do aditivo de base policarboxilato.

O aumento das áreas de histerese reforça a instabilidade das pastas com aditivo sonicado, indicando a intensificação de formações de aglomerados e, conseqüentemente, demandando maior energia para romper as estruturas formadas.

Nas pastas em que houve um decréscimo dos valores dos parâmetros reológicos, especialmente para as leituras tardias (30 e 60 minutos), pode-se atribuir a recuperação da capacidade de adsorção da molécula de policarboxilato à partícula de cimento. Com o tempo, a molécula recupera sua carga elétrica, recobrando as partículas e, conseqüentemente, diminui a distância entre as partículas, aumentando a fluidez e diminuindo a viscosidade.

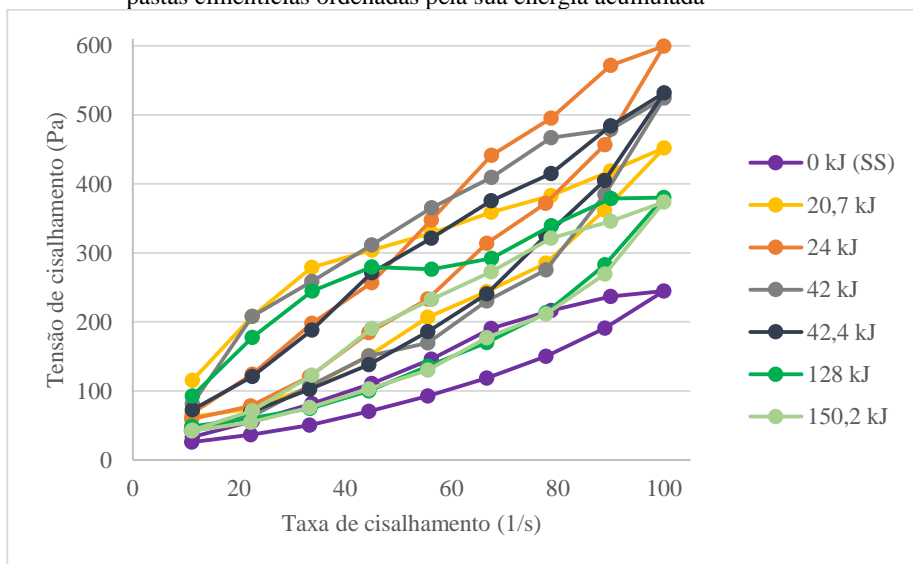
Existem aditivos de base policarboxilato que contêm um agente chamado de “agente de liberação lenta”, produzido a partir do aumento do peso molecular do policarboxilato. Embora a função de dispersão não apareça logo após a mistura, a função do agente de liberação lenta é retomada através da hidrólise da ligação éster ($-C-O-O-$) com Ca^{2+} e outros íons alcalinos, dissolvidos do cimento durante o processo de hidratação (UCHIKAWA, 1999). Não se pode descartar que o aditivo utilizado na pesquisa contenha um “agente de liberação lenta”, uma vez que o material é um produto industrial, sendo uma mistura de policarboxilatos e a sua composição e seu peso molecular não foram fornecidos, bem como o peso molecular não foi avaliado.

Sendo assim, os ensaios de reologia apontam para tendências de mudança no desempenho das pastas elaboradas com aditivo que sofreram sonicação.

4.3.3.3. Respostas reológicas das pastas cimentícias e energia de sonicação

Para uma investigação da influência da energia de sonicação na reologia das pastas cimentícias, foram comparados os valores das energias transferidas acumuladas com as respostas reológicas das suas respectivas curvas, apresentado na Figura 61. Nesse caso, optou-se por manter somente os valores que tinham um par mais próximo para comparação (20,7 kJ e 24 kJ; 42 kJ e 42,4 kJ; 128 kJ e 150,2 kJ).

Figura 61 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento de pastas cimentícias ordenadas pela sua energia acumulada



É possível perceber a semelhança das curvas de perfil reológico com as energias mais próximas em si, mesmo oriundas de amplitudes e tempos de sonicação distintos (20,7 kJ – 20% - 6 min; 24 kJ – 50% - 6 min; 42 kJ – 80% - 6 min; 42,4 kJ – 20% - 60 min; 128 kJ – 80% - 30 min; 150 kJ – 50% - 60 min). No mais, ainda percebe-se que as curvas das energias mais altas têm menor tensão de cisalhamento, ao passo que as energias acumuladas mais baixas tem maior tensão de cisalhamento. A partir disso, reuniram-se os dados completos (respostas reológicas aos 5, 30 e 60 minutos) das pastas ensaiadas em ordem crescente de energia de

sonicação acumulada. Os dados são mostrados a seguir, nas Figura 62, Figura 63 e Figura 64.

Figura 62 – Tensão de escoamento em função da energia de sonicação acumulada das pastas ensaiadas

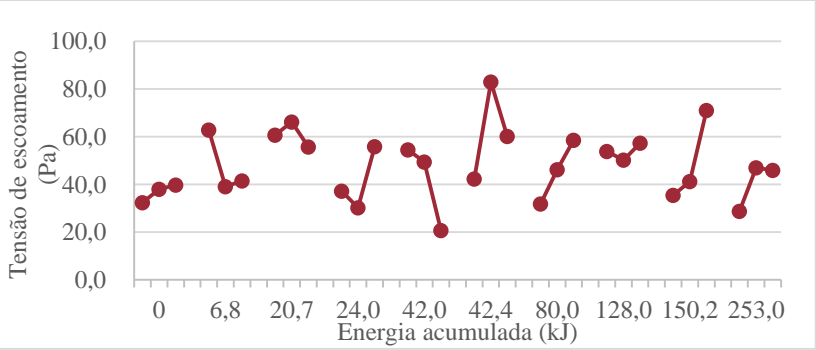


Figura 63 – Viscosidade em função da energia de sonicação acumulada das pastas ensaiadas

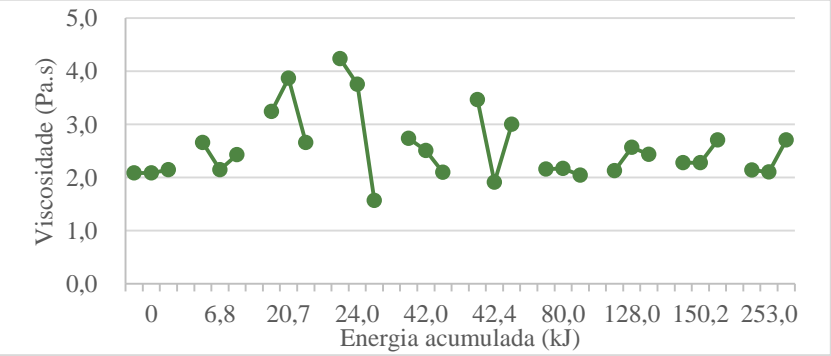
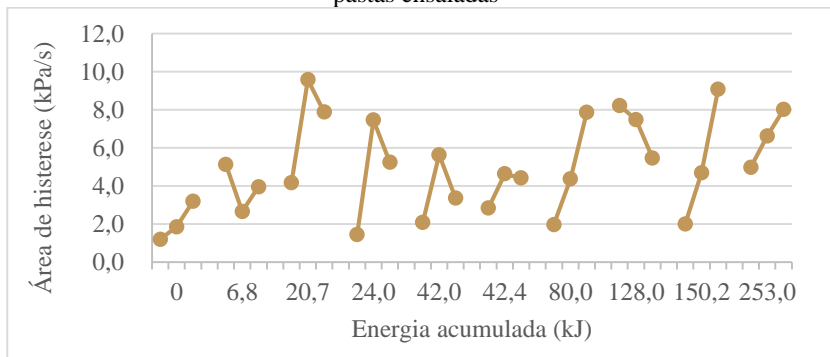


Figura 64 – Área de histerese em função da energia de sonicação acumulada das pastas ensaiadas



Na análise dos gráficos, a tensão de escoamento e a área de histerese parecem apresentar variações ao longo de todo eixo de energia acumulada. Contudo, a viscosidade parece pouco variar em pastas em que o aditivo sofreu maior acúmulo de energia, e, ao contrário, com energias mais baixas, a viscosidade apresenta maior variação. Apesar disso, não se pode afirmar que o desempenho do aditivo superplastificante é mais comprometido em determinada faixa de energia.

5. CONCLUSÃO

Os métodos empregados nesta dissertação de mestrado permitiram levantar hipóteses sobre a influência da sonicação no desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato na dispersão de pastas cimentícias e uma possível degradação de sua molécula.

Verificou-se, através da análise termogravimétrica, que o aditivo SP não apresenta alterações moleculares com o aquecimento da solução até 100° C (temperatura máxima que a solução poderia atingir durante o processo de sonicação). Dessa forma, pode-se afirmar que o aumento de temperatura (até o ponto de ebulição do solvente) não é um fator relevante para a molécula de policarboxilato.

O pH das amostras de aditivo SP submetidas à sonicação foi monitorado através do uso de papel de tornassol, o qual constatou que não houve alteração do pH, mantendo-se próximo a 4, em concordância com o valor fornecido pelo fabricante.

Na verificação da sensibilidade do espectro de infravermelho por transformada de Fourier para captar os sólidos presentes na solução aquosa, percebeu-se que a concentração de sólidos fornecidos na solução aquosa do fabricante (38% em massa) não é suficiente para uma análise precisa do seu espectro de FTIR, já que a diluição atenua as bandas características do aditivo SP e comprometem a análise e a comparação dos espectros. Devido a esse fato, verificou-se que a forma mais adequada de análise de espectros de FTIR se dá a partir do precipitado da ultracentrifugação.

De forma qualitativa e comparativa, os espectros de FTIR obtidos das soluções de aditivo de base policarboxilato submetido à sonicação apontam para diferenças entre as moléculas dos aditivos que foram pré-tratados por sonicação, quando comparadas com a molécula do aditivo sem sonicação.

Apesar de as estruturas responsáveis pela adsorção do aditivo SP no cimento e as estruturas responsáveis pela repulsão estérica serem passíveis de identificação, quando comparadas com a estrutura de uma molécula indene, percebem-se mudanças na intensidade das bandas, além de alterações na sua posição. Deve-se observar que os espectros foram normalizados pela linha de base e pela ligação C=O, por ser uma ligação mais forte e que, conseqüentemente, seria a última a sofrer possíveis danos por ondas ultrassônicas. Além disso, a completa caracterização da amostra é complexa, uma vez que o material utilizado é um produto comercial, com diversos tipos de policarboxilato, e sua composição não é fornecida.

Pela análise de densidade, não se pode afirmar que houve incorporação de ar na pasta, já que a variação não foi significativa. A densidade da pasta sem sonicação foi de $2,21 \text{ g/cm}^3$, e a média das pastas sonicadas foi de $2,20 \text{ g/cm}^3$, com desvio padrão de 0,02.

Através da reometria, foi possível verificar que as pastas preparadas com aditivo sem sonicação (SS), em geral, apresentam menores valores de tensão de escoamento e viscosidade do que as demais pastas. Certas pastas, elaboradas com aditivo pré-tratado por sonicação, apresentaram comportamento anômalo à pasta com aditivo sem o pré-tratamento. Em certos casos, para uma mesma pasta, o comportamento foi atípico entre seus próprios parâmetros reológicos. As curvas ascendentes de todas as pastas ensaiadas apresentaram valores de tensão de cisalhamento maiores do que as curvas descendentes, atribuindo um comportamento tixotrópico às pastas cimentícias. Não foram identificadas relações significativas entre energia de sonicação acumulada e alterações de comportamento reológico.

As curvas de defloculação permitiram confirmar que o teor de aditivo SP utilizado (1% m.c.) foi o adequado para identificar as diferenças de comportamento reológico em função da sonicação.

Verificou-se, através da variabilidade do ensaio de reologia, que as respostas obtidas de falta de dispersão das partículas de cimento de certas pastas com aditivo sonicado são válidas e não podem ser atribuídas à variabilidade do ensaio.

Dessa forma, foram elaboradas algumas hipóteses para as alterações das pastas de cimento preparadas com aditivo SP sonicado, como a menor adsorção do aditivo SP à partícula de cimento pela adsorção ou dissolução desigual de íons na superfície de seu grupo carboxílico, ocasionando uma menor carga elétrica para a molécula do aditivo. Não se pode descartar a possibilidade do rompimento das cadeias poliméricas laterais, apesar de os ensaios no IV não terem acusado mudanças na molécula do aditivo.

O aumento das áreas de histerese reforça a instabilidade das pastas com aditivo sonicado, indicando a intensificação de formações de aglomerados.

Existe, também, a possibilidade de recuperação da capacidade de adsorção da molécula de policarboxilato à partícula de cimento, pois, com sua recuperação das cargas elétricas, recobriria as partículas, diminuindo a distância entre elas, aumentando a fluidez e diminuindo a viscosidade. Além disso, na composição do aditivo de base policarboxilato, pode haver um “agente de liberação lenta”.

Os estudos que utilizam a sonicação como forma de dispersar nanomateriais, portanto, devem considerar que há indícios de que o uso da sonicação em aditivos de base policarboxilato tem efeitos na dispersão das pastas de cimento. As alterações reológicas não devem ser somente creditadas aos nanomateriais empregados, mas, sim, em um efeito em conjunto com o aditivo sonicado.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de investigar e compreender a variabilidade de resultados, outras técnicas são sugeridas, com o intuito de caracterizar melhor o material:

- Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis), a fim de caracterizar a molécula e suas transições atômicas ou moleculares;
- Espectroscopia Raman com a modificação da geometria de espalhamento, a fim de identificar possíveis picos sobrepostos nos espectros de FTIR e caracterizar melhor a molécula;
- Análise elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio (CHNS-O);
- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) capaz de fornecer informações, difíceis de serem obtidas por outros métodos espectroscópicos, sobre a estrutura e dinâmica molecular;
- Realização de técnica de espectrometria de massa para detectar e identificar as moléculas por meio da medição da sua massa e da caracterização de sua estrutura química

Também são sugeridas pesquisas com nanomateriais e variação no material estudado para explorar a influência da sonicação do agente dispersante utilizado:

- Realizar análise de distribuição de tamanho de partículas das pastas com diluição em água;
- Alterar as relações a/c e teor de aditivo e usar suspensões mais diluídas com maior fluidez, diminuindo a tensão de escoamento e menor viscosidade;

- Adicionar e analisar a influência de nanomateriais no comportamento reológico às pastas de cimento com aditivo dispersante, pré-tratado por sonicação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU AL-RUB, R. K.; ASHOUR, A. I.; TYSON, B. M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites **Construction and Building Materials** v. 35, 2012, p. 647–655

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2011

AIQIN, W.; CHENGZHI Z.; NINGSHENG Z. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement. **Cement and Concrete Research** v. 29, 1999, p. 1721–1726

ANDRADE, J.E. de **Síntese, Caracterização e Modificação de Nanopartículas de Prata com 5-Fluorouracil sob a Influência do pH**. 2002. 161 p. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE. Brasil.

BANFILL, P.; BEAUPRÉ, D.; CHAPDELAINE, F.; DE LARRAD, F.; DOMONE, P.; NACHBAUR, L.; SEDRAN, T.; WALLEVIK, O.; WALLEVIK, J. E. Comparison of concrete rheometers: International tests at LCPC (Nantes, France) **NISTIR 6819** National Institute of Standards and Technology, 2000

BANFILL, P. F. G. **The rheology of fresh cement and concrete – a review**. In. Proceedings of the 11th international cement chemistry congress, 2003.

BANFILL, P. F. G. **Rheology of Fresh Cement And Concrete**. Rheology Reviews, 2006, p. 61 - 130.

BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. 2012, 134 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012

BETIOLI, A. M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland**. 2007, 187 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012

BJÖRNSTRÖM, J.; MARTINELLI, A.; MATIC, A.; BÖRJESSON, L. e PANAS, I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. **Chemical Physics Letters**, v. 392, 2004, p. 242-248

BLANCH, A. J.; LENEHEN C. E.; QUINTON, J. S. Parametric analysis of sonication and centrifugation variables for dispersion of single walled carbon nanotubes in aqueous solutions of sodium dodecylbenzene sulfonate. **Carbon**, v. 49, 2011, p. 5213-5228

BONEN, D.; SARKAR, S. L. The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss. **Cement and Concrete Research**, v. 25. no. 7., 1995, p. 1423-1434

BROWER; L. E.; FERRARIS, C. F. **Comparison of Concrete Rheometers** Reprinted from the Concrete International, Vol. 25, No. 8, p. 41-47, 2003.

DE LARRARD F.; FERRARIS, C. F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. **Materials and Structures/Matériaux et Constructions**, Vol. 31, 1998, p. 494-498

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro, Editora LTC, Oitava edição, 2013, Rio de Janeiro, 817 p.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, 2009, p.18-32

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. B. L.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil. **Revisão Cerâmica** v. 57, 2011, p. 63-75

CHANDRA, S.; OHAMA, Y. **Polymers in Concrete**: An Introduction. Ed. CRC Press, 1994. 204 p

CHEN, S. J.; ZOU, B.; COLLINS, F.; ZHAO, X. L.; MAJUMBER, M.; DUAN, W. H.; Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 77, 2014, p. 1-10

CINCOTTO, M. A. Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: ISAIA, G. C. ed. **Concreto**: Ciência e Tecnologia. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 11, p. 381-414

CHOWDHURY P, VIRARAGHAVAN T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review. **Science of the Total Environment** v. 407, 2009, p. 2474–2492

COLLEPARDI, S. **Admixtures-Enhancing Concrete Performance**, 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K., July 2005

COLLEPARDI, M.; OLAGOT, O.; SKARP, J. J.; TROLI, R., **Influence of amorphous colloidal silica on the properties of selfcompacting concretes**. Proceedings of the international conference in concrete constructions-innovations and developments in concrete materials and constructions, Dundee, Scotland, UK, 9-11 September, 2002, pp 473-483.

COLLINS F., LAMBERT J., DUAN W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures. **Cement & Concrete Composites**. v. 34, 2012, p. 201–207

FUKUSHI, K.; SATO, T. Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 1250-1256, 2005.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions**: Applied to Ceramic Manufacturing. Ed. Springer, 1993. 824 p.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry** v. 11, 2004, p. 47–55

GHEZAL, A. F.; KHAYAT, K. H., Pseudoplastic and thixotropic properties of SCC equivalent mortar made with various admixtures, in “Self compacting concrete”, **Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium, PRO33**, RILEM, Paris, (2003), 69-83.

GLEIZE, P. J. P. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. In: ISAIA, G. C. ed. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 2, 2011. Cap. 51, p. 1871-1884

GOŁASZEWSKI, J.; SZWABOWSKI, J. Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 34, 2004, p. 235-248

GOMES, C. M.; DOS REIS, J. P.; LUIZ, J. F.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. **Cerâmica** v. 51, 2005, p. 336-342

GRACE Grance Construction Company. Especificações de produto. **Aditivo superplastificante de base policarboxilato**. 2015

HACKLEY, V. A.; FERRARIS, C. F. Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems. National Institute of Standards and Technology **Special Publication 945 Natl. Inst. Stand. Technol.** Spec. Publ. 946, 31 pages, 2001

HARTMANN, C.; JEKNAVORIAM, A.; SILVA, D.; BENINI, H. Aditivos químicos para concretos e cimentos. In: ISAIA, G. C. ed. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 10, p. 347-380.

HILDING, J.; GRULKE, E. A.; ZHANG, Z. G.; LOCKWOOD, F. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 24, no. 1, 2003, p. 1-41

JARNY, S.; ROUSSEL, N.; RODTS, S.; LE ROY, R.; COUSSOT, P. Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry, **Cement and Concrete Research**, v. 35, 2005, p. 1873-1881

JOLICOEUR, C.; SIMARD, M-A. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement**

and Concrete Composite, v. 20, p. 87-101, 1998.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research** v. 40, 2010, p. 831–844

KHENIFI, A.; BOUBERKA, Z.; SEKRANE, F.; KAMECHE M.; DERRICHE, Z. Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. **Adsorption**, v. 13, 2007, p. 149-158

KJELDSSEN, A.M., FLATT, R.J., BERGSTRÖM, L.: Relating the molecular structure of combtype superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions. **Cement Concrete Research**. 36, 2006, p. 1231–1239

KOEHLER, E. P.; FOWLER, D. W. **Summary of Concrete Workability Test Methods**. ICAR 105-1. International Center for Aggregates Research the University of Texas at Austin. 92 p. 2003

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research** v. 40, 2010, p. 1052–1059

KOVLER, K.; ROUSSEL, N. Properties of fresh and hardened concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 41, 2011, p. 775–792

LEE, J.; MAHENDRA, S.; ALVAREZ, P. J. J. Potential Environmental and Human Health Impacts of Nanomaterials Used in the Construction Industry. In: BITTNER, Z., BARTOS, P. J. M., NĚMEČEK, J., ŠMILAUER, V., ZEMAN, J. Eds. **Nanotechnology in Construction 3**, Proceedings of the NICOM, ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009, p. 1-14

LI, H.; XIAO, H-G.; YUAN, J.; OU, J. Microstructure of cement mortar with nano-particles. **Composites: Part B**. v. 35, 2004, p. 185–189

LIU, X.; WANG, Z.; ZHU, J.; ZHENG, Y.; CUI, S.; LAN, M.; LI, H.. Synthesis, characterization and performance of a polycarboxylate superplasticizer with amide structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 448, 2014, p. 119–129

MA, S.; ZHAO, P.; GUO, Y.; ZHONG, L.; WANG, Y.. Synthesis, characterization and application of polycarboxylate additive for coal water slurry. **Fuel**, v. 111, 2013, p. 648–652

MA, X. Synthesis of New Polyether Polycarboxylate Superplasticizer. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.** Oct. 2010 p. 799-802

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. **Concreto**: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: Ibracon, 2014. 782 p.

MENDOZA, O.; SIERRA G.; TOBÓN J. L., Influence of super plasticizer and Ca(OH)_2 on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites. **Construction and Building Materials** v. 47, 2013, p. 771–778

METAXA Z. S.; SEO, J-W. T.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; HERSAM, M. C.; SHAH, S. P. Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials. **Cement & Concrete Composites** v. 34, 2012, p. 612–617

MÜLLER, F.; PEUKERTB, W.; POLKEA, R.; STENGERB, F. Dispersing nanoparticles in liquids. **International Journal of Mineral Processing**. 74S, 2004, p. 31–41

NACHBAUR, L.; MUTIN, J. C.; NONAT, A.; CHOPLIN, L.; Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. **Cement and Concrete Research**, v. 31, 2001, p. 183-192

NAVARRO-BLASCO, I.; PÉREZ-NICOLÁS, M.; FERNÁNDEZ, J. M.; DURAN, A.; SIRERA, R.; ALVAREZ J. I. Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives. **Construction and Building Materials**, v. 73, 2014, p. 1–12

NEUBAUER, C. M., YANG, M., JENNINGS, H. M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspension: effects of admixture. **Advanced Cement Based Materials**, v. 8, p. 17-27, 1998.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios básicos e aplicações em**

processamento cerâmico. Ed. Fazendo arte Editorial, São Paulo, (2000) 224 p.

PAPO, A.; PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 2097-2101, 2004.

PETIT, J-Y.; KHAYAT K. H.; WIRQUIN E., Coupled effect of time and temperature on variations of plastic viscosity of highly flowable mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 39, 2009, p. 165–170

PIZZOLATTI, M. G. **Textos curriculares de Análise Orgânica – QMC 5215 e QMC 5226** Prof. Moacir Geraldo Pizzolatti – Departamento de Química – UFSC, 2012

POINOT, T.; BENYAHIA, K.; GOVIN, A.; JEANMAIRE, T.; GROSSEAU, P. Use of ultrasonic degradation to study the molecular weight influence of polymeric admixtures for mortars. **Construction and Building Materials** v. 47, 2013, p. 1046–1052

QUARCIONI, V. A. **Influência da Matéria Prima e dos Fornos de Calcinação nas Características da Cal Virgem.** 2008, 180p. Tese Doutorado – Escola Politécnica da USP, São Paulo.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering.** Ed. Marcel Dekker, 1995. 770 p.

RAMACHANDRAN, V. S.; MALHOTRA, V. M.; JOLICOEUR, C.; SPIRATOS, N. **Superplasticizers:** Properties and applications in concrete. CANMET – Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Ontario, Canada, 1998

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J.; DELGADO, A. H. Superplasticizing Admixtures **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials.** 2002 Cap. 7. P. 261-292

RASTOGI, R.; KAUSHAL, R.; TRIPATHI, S. K.; SHARMA, A. L.; KAUR, I.; BHARADWAJ, L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 328, 2008, p. 421–428

RAUSCH J.; ZHUANG R-C.; MÄDER E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. **Composites: Part A** v. 41, 2010, p. 1038–1046

REPETTE, W. L. Concretos para Fins Especiais e de Última Geração. In: ISAIA, G. C. ed. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 2, 2011. Cap. 49, p. 1807-1842.

REPETTE, W. L.; SAKAMOTO, C. K.; SIQUEIRA, L. M.; DALMORO, A. ; PALOMBO, M. G. . Rheological Behaviour of Pastes Prepared with High Volume Ground Bottom Ash and Cement for Production of SCC. In: **6th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete and 4th North American Conference on the Design and Use of SCC**, 2010, Montreal. Production and Placement of Self-Consolidating Concrete, 2010. v. II. p. 149-157.

ROJAS, C.; CINCOTTO, M. A. Influência da estrutura molecular dos policarboxilatos na hidratação do cimento Portland. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, n. 3, p. 267-283, jul./set. 2013. ISSN 1678-8621 Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído.

ROMANO, R. D. E.; CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G. Propriedades do Concreto no Estado Fresco, In: ISAIA, G. C. ed. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 13, p. 453-500

ROUSSEL, N., Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes, **Cement and Concrete Research**, v. 35, 2005, p. 1656–1664.

ROUSSEL, N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. **Cement and Concrete Research**, v. 36, 2006, p. 1797–1806

ROUSSEL, N.; LEMAÎTRE, A.; FLATT, R. J.; COUSSOT, P. Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. **Cement and Concrete Research**, v. 40, 2010, p. 77–84

ROSSEL, M. D.; KUEBEL, C.; ILARI, G.; RECHBERGER, F.; HEILIGTAG, F. J.; NIEDERBERGER, M.; KOZIEJ, D.; ERNI, R. Impact of sonication pretreatment on carbon nanotubes: A transmission electron microscopy study. **Carbon**, v. 61, 2013, p. 404-411

SANCHEZ, F.; ZHANG, L.; INCE, C. Multi-scale Performance and Durability of Carbon Nanofiber/Cement Composites. In: BITTNER, Z., BARTOS, P. J. M., NĚMEČEK, J., ŠMILAUER, V., ZEMAN, J. Eds. **Nanotechnology in Construction 3**, Proceedings of the NICOM, ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009, p. 345-350

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials** v. 24, 2010, p. 2060–2071

SARAYA, M. E-S. I.; BAKR, I. M. Synthesis of Baso4 Nanoparticles by Precipitation Method Using Polycarboxylate as a Modifier. **American Journal of Nanotechnology** v. 2 (1), 2011, p. 106-111

SCHARMM, G. **Reologia e reometria** – fundamentos teóricos e práticos. Artliber Editora. Segunda edição, 2006, São Paulo, 232p.

SCRIVENER, K. L. Nanotechnology and Cementitious Materials In: BITTNER, Z., BARTOS, P. J. M., NĚMEČEK, J., ŠMILAUER, V., ZEMAN, J. Eds. **Nanotechnology in Construction 3**, Proceedings of the NICOM, ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009, p. 37-42

SENFF, L. **Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina; 2009. 183 f.

SHAH, S. P., KONSTA-GDOUTOS, M. S., METAXA, Z. S., MONDAL P. Nanoscale modification of cementitious materials. In: BITTNER Z., BARTOS PJM, NEMECEK J, SMILAUER V, ZEMAN J, editors. **Nanotechnology in construction. 3**. Proceedings of the third international symposium on nanotechnology in construction. Springer; 2009. p. 125–30.

SHAW, D. J., **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**, tradução Juergen Heinrich Maar, São Paulo: USP, 1975.

SHUBA, M. V.; PADDUBSKAYA, A. G.; KUZHIR, P. P.; S A MAKSIMENKO, S. A; KSENEVICH, V. K.; NIAURA, G.; SELIUTA, D.; KASALYNAS, I.; VALUSIS, G. Soft cutting of single-wall carbon nanotubes by low temperature ultrasonication in a mixture of sulfuric and nitric acids. **Nanotechnology** v. 23, 2012, 9p

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7. ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2005

SOBOLEV, K.; FLORES, I.; TORRES MARTINEZ, L.M.; VALDEZ, P.L., ZARAZUA, E.; CUELLAR, E. L. Engineering of SiO₂ Nanoparticles for Optimal Performance in Nano Cement-Based Materials. In: BITTNER, Z., BARTOS, P. J. M., NĚMEČEK, J., ŠMILAUER, V., ZEMAN, J. Eds. **Nanotechnology in Construction 3**, Proceedings of the NICOM, ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009, p. 139-148

SOBOLKINA, A.; MECHTCHERINE, V.; KHAVRUS, V.; MAIER, D.; MENDE, M.; RITSCHER, M.; LEONHARDT, A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. **Cement and Concrete Composites** v. 34, 2012, p. 1104–1113

SONICS. User's guide. Autotune series. High intensity ultrasonic processor with temperature controller microprocessor controlled (serial no. "ac" or higher) 500 watt model • 750 watt model. **Catálogos de produtos**. Disponível em <http://www.sonics.com/liquid-datasheet/500-750%20Watt%20with%20Temp%20AC.pdf> Acesso em: Agosto de 2015

SUHR, S. Interactions between sulphates minerals and C₃A in cement paste rheology”, **Proceedings Rheology of Fresh Cement and Concrete**, London, Inglaterra, 1991, p. 37-46

SUSLICK, K. S.; FANG, M. M.; HYEON, T.; MDLELENI, M. M. Applications of Sonochemistry to Materials Synthesis in **Sonochemistry and Sonoluminescence**, CRUM, L. A.; MASON, T. J.; REISSE, J.; SUSLICK, K. S., Eds. Kluwer Publishers: Dordrecht, Netherlands, 1999, pp. 291-320.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Ed. Thomas Telford, 1997, 459 p.

UCHIKAWA, H. Keynote paper - Function of organic admixture supporting high performance concrete. In: CABRERA, J. G.; RIVERA-VILLARREAL, R. Eds. **International Conference on the Role of**

Admixtures in High Performance Concrete, Proceedingd PRO005, 1999, p. 520

US-nano. US Research Nanomaterials, Inc. **Table: Comparison of de-agglomeration tools, as provided from literature sources** Disponível em: <<http://s.b5z.net/i/u/10091461/f/USResearchNano/DispersionMethods.pdf>> Acesso: dezembro, 2014

YANG, M.; NEUBAUER, M.; JENNINGS, H. M. Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions. **Advanced Cement Based Materials** v. 5, 1997, p. 1-7

YAZDANBAKHS, A; GRASLEY, Z.; TYSON, B.; AL-RUB, R. K. A. Distribution of Carbon Nanofibers and Nanotubes in Cementitious Composites. NANO10-0027 **Transport Research International Documentation** – TRID, 2010, P 89-95

ZARBIN A. J. G. Química De (Nano)Materiais. **Química Nova**. v. 30, n. 6, 2007, p. 1469-1479

ZETA-METER, INC. Zeta Potential: A Complete Course. **Catálogo de produtos**. Disponível em: <<http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>> Acesso: fevereiro de 2015.

ZOU, B.; CHEN, S. J.; KORAYEM, A. H.; COLLINS, F.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. **Carbon**, v. 85, 2015, p. 212-220

WALLEVIK, J. E.; Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown. **Cement and Concrete Research**, v. 39, 2009, p. 14–29